Einwirkung von Licht und Wärme auf die Dibenzalpropionsäure und einige Fulgide.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Erich Benary

aus **Berlin.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 5. Februar 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Stobbe,

für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen, ebenso wie

Herrn Professor Dr. Hantzsch

meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0093

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

I. Kondensation von Anisaldehyd mit Bernsteinsäureester 19

A. Theoretischer Teil 19

B. Experimenteller Teil 22

a) Die primären Reaktionsprodukte 22

1. Das Natriumsalz der Di-p-methoxyphenylfulgensäure 22

2. Die Di-p-methoxyphenylfulgensäure 23

3. Das Di-p-methoxyphenylfulgid 24

4. Die α-Anisyliden-γ-methoxyphenylparakonsäure . . 25

b) Umlagerung des primären Fulgids in Isomere durch Licht- und Wärmewirkung 27

1. Durch Belichtung 27

2. Durch Wärme 28

c) Das Isoanhydrid 28

d) Das Alloanhydrid 29

II. Einwirkung von Licht auf die Dibenzalpropionsäure . 31

A. Theoretischer Teil 31

B. Experimenteller Teil 34

a) Die Lichtreaktion 35

b) Die durch Belichtung entstandene Säure 36

c) Oxydation der Dibenzalpropionsäure und des Belichtungsproduktes 38

d) Bromierung der beiden Säuren 39

e) Reduktion der beiden Säuren 40

III. Kondensation von Salicylaldehydmethyläther und Diphenylitaconsäureester 41

A. Theoretischer Teil 41

B. Experimenteller Teil 44

a) Die primären Reaktionsprodukte 44

1. Das Natriumsalz der α-o-Methoxyphenyl-δ-δ-diphenylfulgensäure 44

2. Die α-o-Methoxyphenyl-δ-δ-diphenylfulgensäure . . 44

3. Oxydation der Fulgensäure 45

4. Reduktion der Fulgensäure 47

5. Das α-o-Methoxyphenyl-δ-δ-diphenylfulgid 47

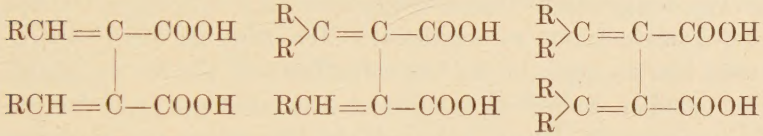
6. Reduktion des Fulgids 48

Seite

b) Einwirkung von Licht und Wärme auf das primäre Fulgid 49
1. Licht 49
2. Wärme 50
c) Das stabile Anhydrid 51
1. Oxydation 52
2. Reduktion 53
d) Das labile Anhydrid 54
Oxydation 55
IV. Kondensation von Zimtaldehyd mit Diphenylitaconsäureester 56
A. Theoretischer Teil 56
B. Experimenteller Teil 60
a) Die primären Reaktionsprodukte 60
1. Das Natriumsalz der α-Phenyl-ζ-ζ-diphenyl-γ-oxy-hexa-α-ε-dien-δ-ε-dikarbonsäure 60
2. Die α-Phenyl-ζ-ζ-diphenyl-γ-oxy-hexa-α-ε-dien-δ-ε-dikarbonsäure 62
3. Die α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgensäure 62
4. Oxydation der Fulgensäure 63
5. Reduktion der Fulgensäure 64
6. Das α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid 65
7. Der Reduktionsversuch des Fulgids 66
8. Bromierung des Fulgids 66
b) Einwirkung von Licht und Wärme auf das primäre Fulgid 68
1. Licht 68
2. Wärme 69
c) Das stabile Anhydrid 71
1. Oxydation 72
2. Die Oxydationssäure 73
3. Bromierung des stabilen Anhydrids 75
d) Das labile Anhydrid 77
1. Oxydation 77
2. Bromierung 78
V. Bromierung des primären und des Isotriphenylfulgids 79
A. Theoretischer Teil 79
B. Experimenteller Teil 80
a) Das Dibromid des primären Triphenylfulgids 80
b) Oxydation des Dibromids 81
c) Bromierungsversuch des Isotriphenylfulgids 82
Verhalten der in dieser Abhandlung beschriebenen Anhydride gegen konzentrierte Schwefelsäure und Natronlauge 83

Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren sind Stobbe und seine Schüler mit der Untersuchung von Fulgensäuren[1]) beschäftigt, deren Konstitution durch die drei allgemeinen Formeln:



veranschaulicht wird (R = Aryl oder Alkyl).

Ihre meist intensiv farbigen Anhydride, die Fulgide, vermögen unter dem Einfluß von Licht und Wärme sich umzulagern. Diese bemerkenswerten Erscheinungen sind in neuester Zeit Gegenstand eingehender Untersuchung geworden, insbesondere handelte es sich darum, womöglich die Strukturidentität der durch Umlagerung gewonnenen Anhydride mit den synthetischen[2]) darzutun. In einzelnen Fällen muß dies als gelungen gelten, indessen sind mehrfach Verbindungen erhalten worden, deren Strukturidentität mit den primären infolge ihres abweichenden Verhaltens in Zweifel gezogen werden muß. Aus den primären Fulgiden sind mit Hilfe der Lichtreaktion als Zwischenprodukte Anhydride, gewöhnlich Alloanhydride genannt, gewonnen worden, die wegen ihrer Unbeständigkeit in dieser Abhandlung labile Anhydride heißen sollen. Sie gehen durch Licht und Wärme in nicht weiter

[1]) Stobbe hat für die hier vorliegenden Butadiendikarbonsäuren die Bezeichnung „Fulgensäuren“, sowie „Fulgide“ für deren Anhydride eingeführt. Vergl. Ber. 38, 3674.

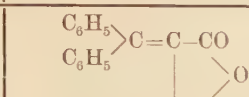
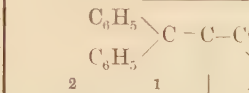
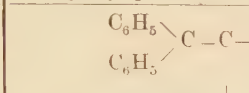
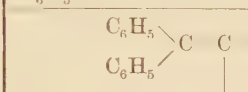
[2]) Die synthetischen werden in dieser Abhandlung häufiger als „primäre“ Anhydride oder Fulgide bezeichnet werden.

umwandelbare Verbindungen, Isoanhydride genannt, über; diese bezeichne ich als stabile Anhydride. Gerade die letzten verhalten sich vielfach abweichend von den primären. Bei den von mir untersuchten Anhydriden zeigten sich nun gleichfalls widersprechende Erscheinungen, die bei der Annahme der Strukturidentität schlecht zu erklären sind. Auffallenderweise sind bei den Analysen der durch Umlagerung erhaltenen Verbindungen die Wasserstoffwerte manchmal niedriger gefunden worden, als für isomere Substanzen gefordert werden müßte. Es wäre daher wohl denkbar, daß diese Verbindungen zwei Wasserstoffatome weniger enthielten als die primären. Die Frage ist wegen des geringen Wasserstoffgehaltes der Anhydride auf Grund der Analyse schwer zu entscheiden. Ich habe, um diese Verhältnisse klar zu legen, in den folgenden Tabellen alle für die labilen und stabilen Anhydride erhaltenen Analysenwerte gesondert zusammengestellt. Ferner habe ich die Ergebnisse der Oxydation und Reduktion bei diesen Verbindungen mit denen bei den primären verglichen.

Zusammenstellung der Analysenwerte der labilen Anhydride.

Wir finden in der Spalte I den Namen und die empirische Formel der synthetischen Fulgide, in Spalte II deren Formel, in Spalte III die berechneten Werte für die Formel, in Spalte IV die berechneten Werte für die um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel. In der darauffolgenden Spalte sind die gefundenen Werte angegeben, die letzte Spalte enthält die Namen der Autoren.

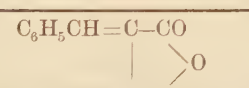
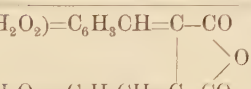
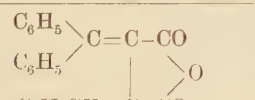
	Name des Fulgids	Strukturformel	Berechn. für:	Berechn. für:	Analysenresultate	Autor
1	α-δ-Diphenylfulgid $C_{18}H_{12}O_3$	$C_6H_5CH{=}C{-}CO$ | >O $C_6H_5CH{=}C{-}CO$	$C_{18}H_{12}O_3$ C = 78,26 H = 4,35	$C_{18}H_{10}O_3$ 78,80 3,69	77,76 77,78 4,52 4,57	Naoum, Diss. 1899.
2	α-δ-Dipiperonylfulgid $C_{20}H_{12}O_7$	$(CH_2O_2){=}C_6H_3CH{=}C{-}CO$ | >O $(CH_2O_2){=}C_6H_3CH{=}C{-}CO$	$C_{20}H_{12}O_7$ C = 65,92 H = 3,32	$C_{20}H_{10}O_7$ 66,28 2,79	65,69 65,47 65,47 3,40 3,44 3,30	Vieweg, Diss. 1902. Eckert, Diss. 1904.

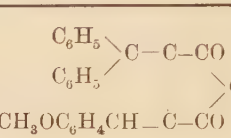
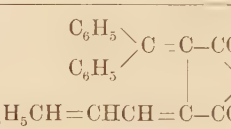
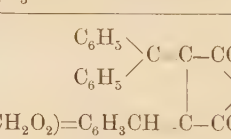
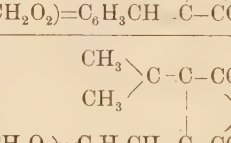
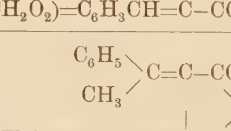
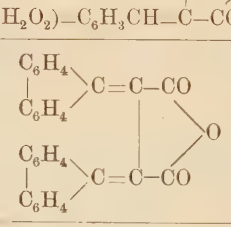
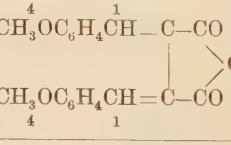
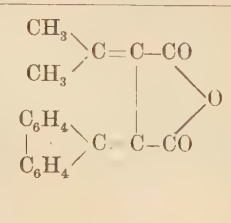
	Name des Fulgids	Strukturformel	Berechn. für:	Berechn. für:	Analysenresultate				Autor
3	Triphenyl-fulgid $C_{24}H_{16}O_3$		$C_{24}H_{16}O_3$ C = 81,82 H = 4,55	$C_{24}H_{14}O_3$ 82,25 4,40	81,90 4,90	81,40 4,69			v. Vigier, Diss. 1904.
4	α-o-Methoxy-phenyl-δ-δ-di-phenylfulgid $C_{25}H_{18}O_4$		$C_{25}H_{18}O_4$ C 78,50 H = 4,76	$C_{25}H_{16}O_4$ 78,91 4,25	78,11 4,46	78,06 4,78			Diese Abhand-lung.
5	α-Styryl-δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{26}H_{18}O_3$		$C_{26}H_{18}O_3$ C = 82,50 H = 4,81	$C_{26}H_{16}O_3$ 82,94 4,30	82,48 4,48	82,42 4,46			Diese Abhand-lung.
6	α-Piperonyl-δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{25}H_{16}O_5$		$C_{25}H_{16}O_5$ C = 75,76 H = 4,04	$C_{25}H_{14}O_5$ 76,11 3,59	75,87 4,15				K. Kohl-mann, Diss. 1904.

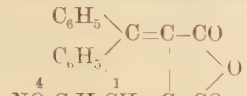
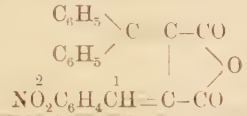
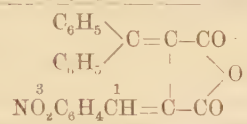
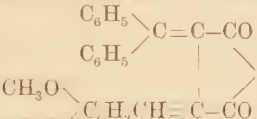
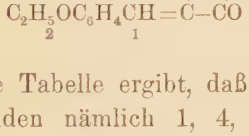
Die Tabelle zeigt, daß fast alle Anhydride Werte liefern, die mit den für die Formel berechneten übereinstimmen, nur bei 5 passen die H-Werte besser auf eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel.

Zusammenstellung der Analysenwerte der stabilen Anhydride.

Die Anordnung ist hier dieselbe wie in der vorigen Tabelle.

	Name des Fulgids	Strukturformel	Berechn. für:	Berechn. für:	Analysenresultate				Autor
1	α-δ-Diphenyl-fulgid $C_{18}H_{12}O_3$		$C_{18}H_{12}O_3$ C = 78,26 H 4,35	$C_{18}H_{16}O_3$ 78,80 3,69	78,07 4,02	78,18 4,00	78,22 3,95	78,03 4,18	Naoum, Diss. 1899. v. Vigier, Diss. 1904.
2	α-δ-Di-piperonyl-fulgid $C_{20}H_{12}O_7$		$C_{20}H_{12}O_7$ C = 65,92 H = 3,32	$C_{20}H_{10}O_7$ 66,28 2,79	65,79 3,13	65,84 3,30	65,94 3,22		Vieweg, Diss. 1902. Eckert, Diss. 1904.
3	Triphenyl-fulgid $C_{24}H_{16}O_3$		$C_{24}H_{16}O_3$ C = 81,82 H = 4,55	$C_{24}H_{14}O_3$ 82,25 4,40	82,05 4,58	81,50 4,66	81,59 4,59		P. Kohlmann, Diss. 1898. v. Vigier, Diss. 1904.

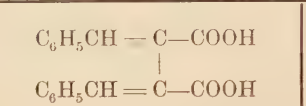
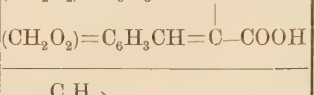
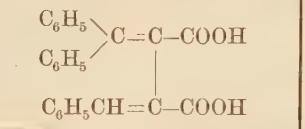
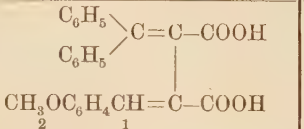
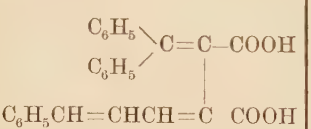
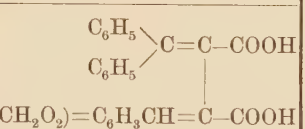
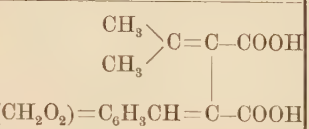
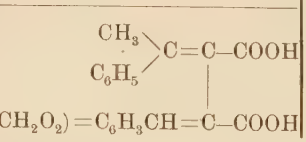
	Name des Fulgids	Strukturformel	Berechn. für:	Berechn. für:	Analysenresultate				Autor
4	α-o-Methoxyphenyl δ-δ-diphenylfulgid $C_{25}H_{18}O_4$		$C_{25}H_{18}O_4$ C = 78,50 H = 4,76	$C_{25}H_{16}O_4$ 78,91 4,25	78,88 4,21	78,57 4,87	78,31 4,20		Diese Abhandlung
5	α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid $C_{26}H_{18}O_3$		$C_{26}H_{18}O_3$ C = 82,50 H = 4,81	$C_{26}H_{16}O_3$ 82,94 4,30	82,15 4,52	82,76 4,42	82,35 4,54	82,47 4,46	Diese Abhandlung
6	α-Piperonyl-δ-δ-diphenylfulgid $C_{25}H_{16}O_5$		$C_{25}H_{16}O_5$ C = 75,76 H = 4,04	$C_{25}H_{14}O_5$ 76,11 3,59	75,15 4,04	75,24 —			K. Kohlmann, Diss. 1904
7	α-Piperonyl-δ-δ-dimethylfulgid $C_{15}H_{12}O_5$		$C_{15}H_{12}O_5$ C = 66,18 H = 4,41	$C_{15}H_{10}O_5$ 66,64 3,74	66,11 4,47	66,05 4,60			Lenzner, Privatmitteilung
8	α-Piperonyl-δ-δ-methylphenylfulgid $C_{21}H_{14}O_5$		$C_{20}H_{14}O_5$ C = 71,83 H = 4,23	$C_{20}H_{12}O_5$ 72,26 3,65	71,45 4,06	71,66 4,03	72,23 4,06		Grademann Privatmitteilung
9	α-δ-Bisdiphenylenfulgid $C_{30}H_{16}O_3$		$C_{30}H_{16}O_3$ C = 84,88 H = 3,80	$C_{30}H_{14}O_3$ 85,28 3,35	85,05 4,31	85,12 4,11			Kautsch, Diss. 1904
10	Di-p-methoxyphenylfulgid $C_{20}H_{16}O_5$		$C_{20}H_{16}O_5$ C = 71,39 H = 4,81	$C_{20}H_{14}O_5$ 71,83 4,23	71,36 4,83				Diese Abhandlung
11	α-Diphenylen-δ-δ-Dimethylfulgid $C_{20}H_{14}O_3$		$C_{20}H_{14}O_3$ C = 79,44 H = 4,63	$C_{20}H_{12}O_3$ 79,97 4,04	79,47 3,69	79,35 3,59	79,48 3,69		Wahl, Privatmitteilung

Name des Fulgids	Strukturformel	Berechn. für:	Berechn. für:	Analysen-resultate		Autor
α-p-Nitro-phenyl- 12 δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{24}H_{15}NO_5$		$C_{24}H_{15}NO_5$ C 72,54 H = 3.78	$C_{24}H_{13}NO_5$ 72,92 3,29	72,40 3,66	72,26 3,49	Küllen-berg, Diss. 1901
α-o-Nitro-phenyl- 13 δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{24}H_{15}NO_5$		$C_{24}H_{15}NO_5$ C=72,54 H = 3,78	$C_{24}H_{13}NO_5$ 72,92 3,29	72,34 3,41	72,57 3,41	Küllen-berg, Diss. 1901
α-m-Nitro-phenyl- 14 δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{24}H_{15}NO_5$		$C_{24}H_{15}NO_5$ C=72,54 H= 3,78	$C_{24}H_{13}NO_5$ 72,92 3,29	72,27 3,63		Küllen-berg, Diss. 1901
α-Dimethoxy-phenyl- 15 δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{26}H_{20}O_5$		$C_{26}H_{20}O_5$ C = 75,73 H = 4,85	$C_{26}H_{18}O_5$ 76,10 4,43	75,10 4.65	75,37 4,48	K. Kohl-mann, Diss. 1904
α-o-Äthoxy-phenyl- 16 δ-δ-diphenyl-fulgid $C_{26}H_{20}O_4$		$C_{26}H_{20}O_4$ C 78.79 H = 5,05	$C_{26}H_{18}O_4$ 79,13 4,61	78,69 5,30	78,77 5,06	Nettel, Diss. 1904

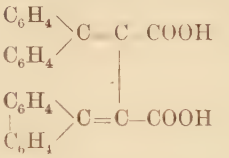
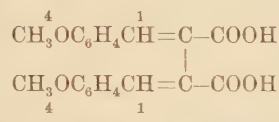
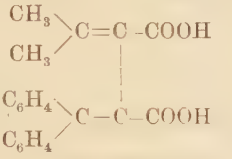
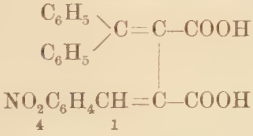
Die Tabelle ergibt, daß eine größere Anzahl von stabilen Anhydriden nämlich 1, 4, 5, 8, 11, 12, 13, 14, 15 einen Mangel an Wasserstoff aufweist, bei dem aus dem primären α-Diphenylen-δ,δ-dimethylfulgid erhaltenen sind die H-Werte sogar für eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Verbindung zu niedrig. In einzelnen Fällen sind indes die Differenzen der beiden berechneten Werte so gering, daß ein Schluß auf Grund der Analysen unsicher erscheinen muß.

Zusammenstellung der Oxydationsprodukte aus den Fulgensäuren und den Umlagerungsprodukten.

Da die Oxydationen in sodaalkalischer Lösung ausgeführt worden sind, handelt es sich hier um die den Anhydriden entsprechenden Säuren. In der ersten Spalte sind die Verbindungen mit den Ziffern der vorigen Tabellen bezeichnet.

Ziffern d. vorigen Tabellen	Formel der synthetischen Fulgensäure	Oxydationsprodukte		
		der synthetischen Fulgensäure	der labilen Säure[1])	der stabilen Säure
1		Benzaldehyd, Benzoesäure, Oxalsäure.	Benzaldehyd, Benzoesäure, Oxalsäure.	Benzoesäure, Oxalsäure, Trioxylaktonsäure (Fp. 199 – 200°).
2		Piperonal, Piperonylsäure, Oxalsäure.	Piperonal, Piperonylsäure, Oxalsäure.	Piperonal, Piperonylsäure, Oxalsäure.
3		Benzophenon, Benzoesäure, Oxalsäure.		Benzophenon, Benzoesäure, Oxalsäure.
4		Benzophenon, Methylsalicylsäure, Oxalsäure.	Kein Benzophenon.	Kein Benzophenon.
5		Benzophenon, Benzaldehyd, Benzoesäure.	Kein Benzophenon. Benzaldehyd, Benzoesäure, Säure (Fp. 273 – 274°).	Kein Benzophenon. Benzaldehyd, Benzoesäure, Säure (Fp. 273 – 274°).
6		Benzophenon, Piperonal, Benzoesäure, Oxalsäure.	Benzophenon, Piperonal, Benzoesäure, Oxalsäure.	Kein Benzophenon, kein Piperonal.
7		Piperonal, Piperonylsäure, Oxalsäure.		Piperonal, Piperonylsäure, Oxalsäure.
8		Piperonal, Acetophenon.		Kein Piperonal, kein Acetophenon.

[1]) Bei 1 existiert noch eine zweite labile Verbindung, die die gleichen Spaltungsprodukte wie die erste liefert.

Ziffern d. vorigen Tabellen	Formel der synthetischen Fulgensäure	Oxydationsprodukte der synthetischen Fulgensäure	der labilen Säure.	der stabilen Säure.
9[1])		Fluorenon		Kein Fluorenon.
10		Anisaldehyd.	Anisaldehyd.	Anisaldehyd.
11		Fluorenon.		Kein Fluorenon.
12		Benzophenon, Nitrobenzoesäure.		Kein Benzophenon, keine Nitrobenzosäure.

Von den labilen Anhydriden verhalten sich 4 und 5 abweichend. Von den stabilen gibt eine größere Anzahl nicht die erwarteten Spaltungsprodukte, nämlich 4, 5, 6, 8, 9, 11 und 12. Bemerkenswert ist, daß bei 6 das labile Anhydrid die erwarteten Oxydationsprodukte liefert, das stabile hingegen nicht. Andrerseits reagiert bei 4 und 5 das labile sowohl als auch das stabile anders als das primäre. Vergleicht man die letzte Tabelle mit den vorigen, so sieht man, daß in den meisten Fällen abweichendes Verhalten und Mangel an Wasserstoff parallel gehen, indes nicht durchweg. So zeigt z. B. bei 9 das stabile Anhydrid trotz richtiger Wasserstoffwerte ein abnormes Verhalten.

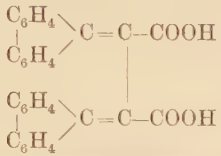
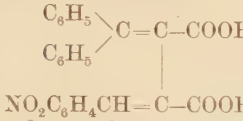
[1]) Hennicke, Privatmitteilung. Das stabile Anhydrid bei 9 hat sicher eine andere Strukturformel wie das primäre.

Zusammenstellung der Reduktionsprodukte aus den Fulgensäuren und den Umlagerungsprodukten.

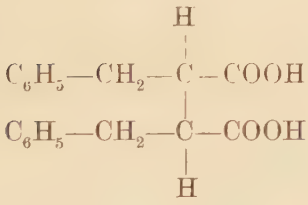
Die Reduktionen sind meist mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung, selten mit Zink in essigsaurer Lösung ausgeführt worden. Die Anordnung entspricht der der vorigen Tabelle.

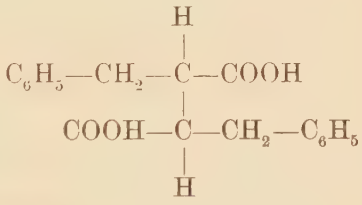
Zahlen d. vorigen Tabellen	Formel der synthetischen Fulgensäure	Reduktionsprodukte		
		der synthetischen Fulgensäure	der labilen Säure[1])	der stabilen Säure
1	$C_6H_5CH=C-COOH$ $C_6H_5CH=C-COOH$	Maleïnoïde und fumaroïde Dibenzylbernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_4$.	Fumaroïde Dibenzylbernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_4$.	Fumaroïde Dibenzylbernsteinsäure $C_{18}H_{18}O_4$.
2	$(CH_2O_2)\ C_6H_3CH=C-COOH$ $(CH_2O_2)\ C_6H_3CH\ \ C-COOH$	Gesättigte Säure Fp. 228° $C_{20}H_{18}O_8$.	Gesättigte Säure Fp. 228° $C_{20}H_{18}O_8$.	Gesättigte Säure Fp. 158° $C_{20}H_{18}O_8$.
3	$(C_6H_5)_2C=C-COOH$ $C_6H_5CH=C-COOH$	Die beiden stereoisomeren α-δ-δ-Triphenylbutan-β-γ-dikarbonsäuren.		Die beiden stereoisomeren α-δ-δ-Triphenylbutan-β-γ-dikarbonsäuren.
4	$(C_6H_5)_2C=C\ COOH$ $CH_3OC_6H_4CH=C-COOH$ (2, 1)	Dihydrierte Säure $C_{25}H_{22}O_5$.		Reduktionsprodukt von dem der primären Säure verschieden.
6	$(C_6H_5)_2C=C-COOH$ $(CH_2O_2)=C_6H_3CH=C-COOH$	Gesättigte Säure $C_{25}H_{22}O_6$.	Gesättigte Säure identisch mit der aus der primären Säure.	Reduktionsprodukt von dem der primären Säure verschieden.
7	$(CH_3)_2C=C-COOH$ $(CH_2O_2)-C_6H_3CH=C-COOH$	Dihydrierte Säure $C_{15}H_{16}O_6$.		Dihydrierte Säure identisch mit der aus der primären Fulgensäure.

[1]) Die zweite labile Säure bei 1 liefert das gleiche Reduktionsprodukt wie die erste.

Ziffern d. vorigen Tabellen	Formel der synthetischen Fulgensäure	Reduktionsprodukte		
		der synthetischen Fulgensäure	der labilen Säure	der stabilen Säure
9		Gesättigte Säure $C_{30}H_{22}O_4$		Reduktionsprodukt von dem der primären Säure verschieden.
13		o-Amidobenzaldiphenylitaconsäure $C_{24}H_{19}NO_4$		Reduktionsprodukt von dem der primären Säure verschieden.

Nach der Tabelle geben die drei untersuchten labilen Verbindungen die gleichen Reduktionsprodukte wie die primären, von den stabilen liefern solche nur 1, 3 und 7, die andern nicht. Indes spricht das Auftreten verschiedener Reduktionsprodukte nicht gegen die Strukturidentität, da stets zwei stereoisomere Säuren bei der Reduktion entstehen können. Beispielsweise bilden sich bei 1 zwei Dibenzylbernsteinsäuren, die folgende Formeln besitzen:





Alle hier geschilderten Tatsachen haben Herrn Prof. Dr. Stobbe zu einer nochmaligen und eingehenderen Untersuchung über die Isomerieverhältnisse der zu einer Gruppe gehörigen Anhydride veranlaßt. Bemerkt sei noch, daß bei den Umlagerungen der Fulgide bisher nie polymere Körper entstanden sind, wie dies bei andern Lichtreaktionen so häufig beobachtet worden ist.

Ich habe folgende Untersuchungen ausgeführt:

Seite.

I. Kondensation von Anisaldehyd mit Bernsteinsäureester . . . . . 19—30

II. Einwirkung von Licht auf die Dibenzalpropionsäure . . . . . 31—40

III. Kondensation von Salicylaldehydmethyläther mit Diphenylitaconsäureester . . . . . 41—55

IV. Kondensation von Zimtaldehyd mit Diphenylitaconsäureester . . . . . 56—78

V. Bromierung des primären und des Isotriphenylfulgids . . . . . 79—82

Speziell habe ich außer den bisherigen Untersuchungsmethoden noch das Verhalten einzelner Anhydride gegen Brom studiert. Ich setze die theoretischen Erwägungen in jedem Abschnitt der Besprechung der experimentellen Tatsachen voran.

I. Kondensation von Anisaldehyd mit Bernsteinsäureester.

A. Theoretischer Teil.

Die Kondensation von Piperonal und Bernsteinsäureester ist von Eckert[1]) des näheren untersucht worden. Er erhielt nach der Stobbeschen Synthese[2]) die gelbe Dipiperonylfulgensäure:

$$(CH_2O_2) = C_6H_3CH = C—COOH$$

$$(CH_2O_2) = C_6H_3CH = C—COOH.$$

Ihr orangefarbenes Anhydrid geht durch Belichtung seiner Chloroformlösung im Sonnenlichte in zwei neue isomere Anhydride über, ein scharlachrotes und ein zitronengelbes. Das rote entsteht zuerst; wegen seiner Schwerlöslichkeit scheidet es sich aus der Lösung aus. Es wandelt sich durch weitere Belichtung oder durch Wärme in das gelbe um, bildet also das labile Anhydrid. Das stabile gelbe läßt sich auch unter dem Einfluß von Wärme durch Kochen mit verschiedenen Lösungsmitteln aus dem primären erhalten. Neben den den drei Fulgiden entsprechenden Säuren gewann Eckert synthetisch noch eine vierte Säure, die er im Widerspruche mit der Theorie für strukturidentisch mit den drei anderen hielt; neuerdings ist sie als Laktonsäure charakterisiert worden.[3]) Die Ergebnisse der Eckertschen Untersuchung stelle ich in der folgenden Tabelle kurz zusammen:

[1]) Eckert, Diss., Leipzig 1904.
[2]) Ber. 27, 2405.
[3]) Privatmitteilung von Badenhausen.

	Primäres Anhydrid	Allo-anhydrid	Iso-anhydrid	Laktonsäure
Schmelzpunkt	210°	233°	219—20°	182°
Farbe	orange	scharlachrot	hell-zitronengelb	weiß mit gelblichem Stich
Oxydationsprodukte	Piperonal Piperonylsäure Oxalsäure	Piperonal Piperonylsäure Oxalsäure	Piperonal Piperonylsäure Oxalsäure	Piperonal Piperonylsäure Oxalsäure
Reduktionsprodukte	Gesättigte Säure Fp. 228°	Gesättigte Säure Fp. 228°	Gesättigte Säure Fp. 158°	Gesättigte Säure Fp. 158°

Nach den Resultaten der Oxydation und Reduktion kann die Strukturidentität der drei Fulgide als erwiesen gelten.

Bei der Kondensation von Anisaldehyd mit Bernsteinsäureester, die Herr Prof. Dr. Stobbe auszuführen mich veranlaßte, liegen nun die Verhältnisse ganz ähnlich. Ich erhielt unter dem kondensierenden Einfluß von Natriumäthylat aus Anisaldehyd (2 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) die gelbe Di-p-methoxyphenyl-fulgensäure(Fp. 242—243°):

$$\begin{array}{l} {}^{4}CH_3OC_6H_4{}^{1}CH = C—COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ {}^{4}CH_3OC_6H_4{}^{1}CH = C—COOH. \end{array}$$

Als zweibasisch wurde sie durch die Titration und Darstellung des Natriumsalzes erwiesen. Ihr Anhydrid (Fp. 170° —171°) ist frisch bereitet chromgelb, nimmt aber infolge seiner Lichtempfindlichkeit äußerst rasch eine orange Farbe an. Bei der Belichtung in Chloroform- oder Benzollösung mit oder ohne Jodzusatz wandelt es sich in ein rotes labiles und ein orangegelbes stabiles Anhydrid (Fp. 214—215°) um. Das labile Anhydrid konnte nicht mit Sicherheit rein erhalten werden. Wahrscheinlich entsteht es schon beim Kochen der gelben Fulgensäure mit Acetylchlorid im diffusen Tageslicht als Nebenprodukt. Isoliert wurden dabei scharlachrote Nadeln, die bei 131—132°

schmolzen. Zur Analyse war die erhaltene Menge zu gering, deshalb wurde ein an labilem Anhydrid reiches Gemisch analysiert, das durch Belichtung gewonnen worden war. Auf diesem Wege gelang die Isolierung des Alloanhydrids nicht, bei der Belichtungsreaktion scheidet es sich infolge seiner leichten Löslichkeit nicht aus, zudem ist es sehr unbeständig.

Unter der Einwirkung von Wärme erfolgt Umlagerung in gleicher Weise wie durch Licht. Man kann durch Kochen mit Naphtalin rasch vom primären zum Isoanhydrid gelangen.

Als Nebenprodukt erhielt ich bei der Synthese eine nicht anhydrisierbare der Fulgensäure isomere Säure (Fp. 108—109°). Ich konnte hier durch die Titration das Vorliegen einer Laktonmonokarbonsäure konstatieren. Die Abspaltung von Anisaldehyd bei der Oxydation und das Bromadditionsvermögen erwiesen sie als ungesättigte Verbindung. Diese Eigenschaften, sowie ihre Entstehungsweise ergeben die Formel einer α-Anisyliden-γ-methoxyphenyl-parakonsäure:

$$O\text{—}\overset{1}{C}HC_6H_4O\overset{4}{C}H_3$$
$$|$$
$$CHCOOH$$

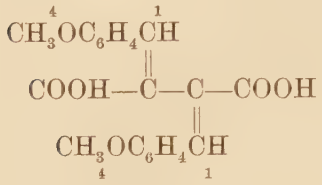
$$CO\text{—}C = \underset{1}{C}HC_6H_4O\underset{4}{C}H_3.$$

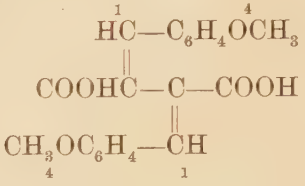
Ich stelle die dargestellten Verbindungen kurz zusammen:

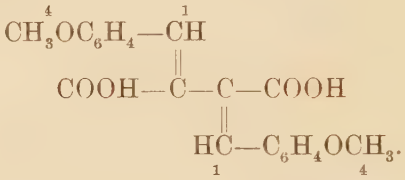
	Primäres Anhydrid	Allo-anhydrid	Iso-anhydrid	Lakton-säure
Schmelzpunkt	170—171°	131—132°	214—215°	108—109°
Farbe	chromgelb	scharlachrot	orangegelb	weiß

Es ergibt sich somit deutlich die Analogie mit den Resultaten Eckerts. Die Laktonsäure entspricht seiner vierten Säure, die drei Anhydride seinen drei Fulgiden. Analogie besteht auch in der Farbe, die labile Verbindung hat in beiden Fällen die tiefste Farbennuance.

Die drei Anhydride sind den Analysen nach isomer. Da sie bei der Oxydation Anisaldehyd abspalten, können sie somit als stereoisomer im Sinne folgender Formeln gelten:[1])





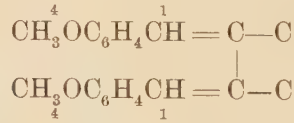


Die hier aufgeführten, sowie die in den folgenden Abschnitten behandelten Anhydride sind auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Natronlauge untersucht worden. Die dabei auftretenden Färbungen sind am Schluß in einer Tabelle zusammengestellt. Die Farben wurden nach der „Tabellarischen Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe“ von Lehne verglichen.

B. Experimenteller Teil.

a) Die primären Reaktionsprodukte.

1. Das Natriumsalz der Di-p-methoxyphenylfulgensäure.



[1]) Der Einfachheit wegen sind die Formeln der Säuren angegeben.

Zu 30 g (2 Mol.) in Äther suspendiertem Natriumäthylat wurden unter Eiskochsalzkühlung im Laufe eines Tages ein Gemisch von 38,4 g (1 Mol.) Bernsteinsäureester und 60 g (2 Mol.) Anisaldehyd in ätherischer Lösung hinzugegeben. Nach zweitägiger Kühlung und eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die orangegelbe Reaktionsmasse vom Äther abfiltriert und zur Entfernung der färbenden schmierigen Bestandteile mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Auflösen in wenig Wasser wurde durch Zusatz von starkem Alkohol ein fast weißes Natriumsalz ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 70 %igem Alkohol wurde eine geringe Menge reinen Salzes in Form weißer blättriger Kristalle erhalten. Sie lieferten beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure folgende Werte:

I: 0,1660 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0,0595 g Na_2SO_4
II: 0,1880 g „ „ „ „ „ 0,0675 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{16}O_6Na_2$	I:	II:
Na = 11,58 %.	11,62 %	11,64 %.

2. Die Di-p-methoxyphenylfulgensäure.

$$CH_3^4OC_6H_4CH^1=C(-COOH)-$$
$$CH_3^4OC_6H_4CH_1=C(-COOH)-.$$

Die Lösung des erhaltenen Natriumsalzes lieferte beim Ansäuern ein gelblich weißes filtrierbares Produkt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Benzol resultierte eine in allen Solventien äußerst schwer lösliche gelbe Säure. Sie kristallisiert aus Eisessig in zitronengelben Prismen. Im Schmelzröhrchen beginnt sie bei 220° sich zu verändern und schmilzt bei 242—243° völlig unter Rotfärbung und lebhafter Zersetzung. Aus absolutem Alkohol lassen sich Kristalle desselben Schmelzpunktes erhalten.

I: 0,1275 g Substanz lieferten 0,3155 g CO_2 und 0,0570 g H_2O
II: 0,1395 g „ „ 0,3280 g CO_2 „ 0,0600 g H_2O
III: 0,1195 g „ „ 0,2965 g CO_2 „ 0,0525 g H_2O.

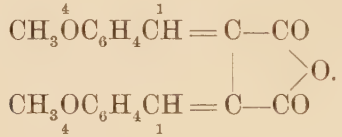
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{18}O_6$	I:	II:	II
C = 67,76 %	67,49 %	67,01 %	67,66 %
H = 5,13 %.	5,01 %	5,04 %	4,93 %.

Titration: Da die Säure in Alkohol schwer löslich ist, wurde sie zunächst in wässeriger überschüssiger Alkalilauge gelöst und die überschüssige Base mit Salzsäure zurücktitriert:

Zur Neutralisation brauchten:	Berechnet für:
0,1442 g Substanz 8,19 ccm	$C_{18}H_{16}O_2(COOH)_2$
$^1/_{10}$ Normalnatronlauge.	8,14 ccm.

Permanganat wird in sodaalkalischer Lösung reduziert, dabei tritt Geruch nach Anisaldehyd auf.

3. Das primäre Di-p-methoxyphenylfulgid.



Die gelbe Säure wurde 6 Stunden mit der 10fachen Menge Acetylchlorid gekocht; dabei löst sie sich größtenteils unter Salzsäureentwickelung und Rotfärbung der ursprünglich gelb gefärbten Flüssigkeit. Beim Eindunsten über Natronkalk scheidet sich das Anhydrid in gelbroten Blättern aus. Es kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in chromgelb gefärbten Nadeln, die bei 170—171° schmelzen.

I: 0,1350 g Substanz lieferten 0,3525 g CO_2 und 0,0575 g H_2O
II: 0,1235 g „ „ 0,3215 g CO_2 „ 0,0520 g H_2O
III: 0,1515 g „ „ 0,3970 g CO_2 „ 0,0670 g H_2O.

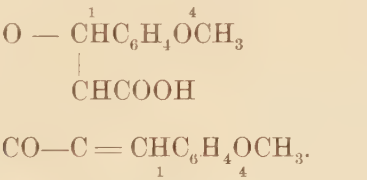
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{16}O_5$	I:	II:	III:
C = 71,39 %	71,21 %	71,00 %	71,47 %
H = 4,81 %.	4,78 %	4,72 %	4,96 %.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, Essigäther und Eisessig, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther.

Die gesättigte alkoholische gelbe Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen 10 %iger Natronlauge sofort entfärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert das Fulgid eine gelbe Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare, hellgrüne Lösung.

Beim Aufbewahren im diffusen Tageslichte färbt sich das Anhydrid bald orange.

4. Die *α*-Anisyliden-*γ*-methoxyphenylparakonsäure.



Die Benzolextrakte der oben beschriebenen Fulgensäure hinterließen als Verdampfungsrückstand einen goldgelben Sirup, der bei längerem Stehen teilweise kristallinisch erstarrte. Zur Verseifung etwa vorhandener Estersäuren wurde mit der doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Barythydrat in 5 %iger Lösung gekocht. Dabei scheidet sich ein gelbes Baryumsalz aus; dieses lieferte nach einmaligem Auskochen mit Alkohol beim Zersetzen mit konzentrierter Salzsäure ein halbfestes gelbes, schwer filtrierbares Produkt. Beim Übergießen mit kaltem Benzol blieb ein geringer Teil ungelöst, er bestand aus gelber Fulgensäure. Die Lösung enthielt die Parakonsäure, welche mehrmals aus Benzol umkristallisiert wurde. Sie ist weiß und schmilzt bei 108—109°.

I: 0,1400 g Substanz lieferten 0,3460 g CO_2 und 0,0625 g H_2O
II: 0,1373 g „ „ 0,3405 g CO_2 „ 0,0650 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{18}O_6$	I:	II:
C = 67,76 %	67,41 %	67,64 %
H = 5,13 %.	5,00 %	5,31 %.

Diese Säure ist also isomer mit der Fulgensäure.

Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

Die Titration der Parakonsäure ergab folgende Werte:

Zur Neutralisation brauchten:	Berechnet für:
0,100 g Substanz 2,85 ccm	$C_{19}H_{17}O_4(COOH)$
$^1/_{10}$ Normalnatronlauge.	2,82 ccm.

Gibt man zu der neutralen Lösung Natronlauge im Überschusse und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so wird mehr Alkali gebunden. Beim Zurücktitrieren mit Salzsäure erhielt ich folgende Werte:

Gebundenes Alkali:	Berechnet für die Oxydikarbonsäure:
5,40 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.	5,37 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Hieraus geht hervor, daß die Laktonsäure unter Laktonringspaltung in die zweibasische Oxydikarbonsäure verwandelt worden ist. Beim Stehen der neutralen Lösung wird Alkali wieder langsam in Freiheit gesetzt.

Die Herstellung eines Anhydrides gelang nicht. Beim Kochen mit Acetylchlorid erhält man eine schwach gefärbte Lösung, die nach dem Eindunsten über Natronkalk einen allmählich kristallisierenden Rückstand liefert. Beim Umkristallisieren wurde die Säure unverändert zurückgewonnen; sie ließ sich durch den Schmelzpunkt und die gleichen Titrationswerte mit der Parakonsäure identifizieren.

Kaliumpermanganat entfärbt die Säure in sodaalkalischer Lösung, dabei tritt Geruch nach Anisaldehyd auf. Brom wird bei Sonnenlicht in Chloroformlösung addiert. Der Rückstand der Reaktionsflüssigkeit ist eine bromhaltige braune amorphe Masse.

b) Umlagerung des primären Fulgids in seine Isomeren durch Licht- und Wärmewirkung.

1. Durch Belichtung.

α) In fester Form.

Das primäre Fulgid ist äußerst lichtempfindlich. Belichtet man das hellgelbe Anhydridpulver 5 Sekunden im intensiven Sonnenlicht zwischen zwei Glasplatten, so färbt es sich orange, bei längerer Belichtung braun. Die Veränderung ist chemischer Natur, denn im Dunkeln geht die Farbe nicht wieder in die ursprüngliche über. Der Schmelzpunkt ist nach dem Belichten gesunken. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich bereits im diffusen Tageslichte, nur langsamer, deshalb nehmen die Anhydridkristalle mit der Zeit eine orange Farbe an.

β) In Lösungen.

Gesättigte Benzol- und Chloroformlösungen wurden unter Zusatz von Jod drei Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Dabei ist keine äußere Veränderung wahrzunehmen. Nach dem Entfernen des Jods mit Natriumthiosulfat resultierten orange Lösungen, die als Rückstand ein festes Produkt lieferten, welches mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht wurde. Ungelöst blieb dabei das Isoanhydrid von orangegelber Farbe; es schmolz bei 208—210°. Die Schwefelkohlenstofflösung war rot gefärbt; sie lieferte beim Abdunsten einen roten Körper, der unscharf zwischen 145—155° schmolz und zum großen Teil das Alloanhydrid enthielt; indes konnte dieses nicht rein erhalten werden.

Die leichte Löslichkeit des labilen Anhydrids verhinderte hier seine Isolierung. Versucht wurde noch, durch Belichten in Chloroformlösung ohne Jodzusatz das rote Anhydrid zu fassen. Bei intensivem Sonnenlicht färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung des primären Fulgids innerhalb eines Tages orangerot. Der Rückstand der eingedunsteten Lösung wurde aus Eisessig umkristallisiert, indes kein einheitlicher Körper,

sondern ein Gemisch von roten und orangen Kristallen erhalten. Auf die Gewinnung des reinen labilen Anhydrids mit Hilfe der Lichtreaktion mußte deshalb verzichtet werden.

2. Umlagerung durch Wärme.

Die Umlagerung durch Wärme verläuft in gleicher Weise wie durch Licht.

0,2 g des primären Fulgids wurden 5 Minuten mit 5 g Naphtalin erhitzt, die Schmelze färbt sich dabei intensiv rot. Daß Alloanhydrid entstanden war, konnte man beim Umkristallisieren des durch Behandeln mit Äther vom Naphtalin befreiten Reaktionsproduktes aus Eisessig an der Farbe der ausfallenden Nadeln erkennen.

Erhitzt man längere Zeit mit Naphtalin, so liefert die in gleicher Weise verarbeitete Schmelze einen orangeroten Rückstand, der aus Eisessig mehrmals umkristallisiert das Isoanhydrid vom Schmelzpunkt 214—215° bildet.

Beim 7 stündigen Kochen mit Eisessig wurde das primäre Anhydrid (0,2 g) wenig verändert. Es kristallisiert beim Einengen der Lösung neben einigen roten Nadeln wieder aus.

c) Das Isoanhydrid.

Aus Eisessig kristallisiert das Isoanhydrid in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°. Sein Pulver ist hellgelb.

0,1310 g Substanz lieferten 0,3428 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}O_5$	
C = 71,39 %	71,36 %
H = 4,81 %.	4,83 %.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Alkohol und in leichtsiedendem Petroläther.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine gelbgrüne, später hellgelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird.

Löst man das Anhydrid in siedender Natronlauge und gibt nach dem Einleiten von Kohlensäure Permanganat zu der erkalteten Flüssigkeit, so tritt unter Entfärbung Geruch nach Anisaldehyd auf.

Bei der Darstellung des Isoanhydrids mit Hilfe der Naphtalinschmelze findet leicht Verharzung statt, insbesondere wenn man das Naphtalin durch Sublimation zu entfernen sucht. Man tut daher gut, es mit Äther zu beseitigen.

d) Das Alloanhydrid.

Das labile Anhydrid war mittelst der Lichtreaktion nicht isolierbar. In Ermangelung reiner Substanz wurde ein durch kurz andauernde Insolation des primären Fulgids gewonnenes an Alloanhydrid reiches Gemisch von roter Farbe nach dem Umkristallisieren aus Eisessig analysiert.

0,1353 g Substanz lieferten 0,3546 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{16}O_5$	
C = 71,39 %	71,02 %
H = 4,81 %.	4,77 %.

Wahrscheinlich entsteht das Alloanhydrid in geringer Menge schon während der Anhydrisierung der gelben Fulgensäure durch die Einwirkung des diffusen Tageslichtes. Aus den roten Schwefelkohlenstoffmutterlaugen[1]) des primären Anhydrids schied sich beim langsamen Einengen dieses zunächst noch aus; der Rückstand der Lösungen war ein rotes schmieriges Produkt, das mit Äther ausgekocht und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Die gewonnenen scharlachroten Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132° möchte ich als reines Alloanhydrid ansprechen. Leider reichte die erhaltene Menge zur Analyse nicht aus.

[1]) Siehe pag. 24.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther.

Die gesättigte gelbe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen 10%iger Natronlauge sofort entfärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Anhydrid eine orange Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser hellgrün wird.

Permanganat wird in sodaalkalischer Lösung reduziert, dabei wird Geruch nach Anisaldehyd wahrnehmbar.

II. Einwirkung von Licht auf die Dibenzalpropionsäure.

A. Theoretischer Teil.

Die Einwirkung von Licht und Wärme auf die Dibenzalbernsteinsäure:

$$C_6H_5CH=C—COOH$$

$$C_6H_5CH=C—COOH$$

ist mehrfach eingehend untersucht worden.[1]) Von Interesse war es zu erfahren, ob die der Dikarbonsäure analog konstituierte Monokarbonsäure, die Dibenzalpropionsäure[2]):

$$C_6H_5CH=CH$$

$$C_6H_5CH=C—COOH$$

ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Ich führte daher die Belichtung der Säure in der bei den Fulgiden üblichen Weise unter Zusatz von Jod aus. Dabei vollzieht sich, wenn auch sehr langsam, eine Reaktion. Nach dreimonatlicher, im Sommer ausgeführter Insolation wurde der Versuch abgebrochen. Neben einer erheblichen Menge indifferenter Harze wurde eine weiße Säure erhalten, die bei 255—257° schmilzt. In Benzollösung wurde die Belichtung gleichfalls versucht, indes auch hier trat starke Verharzung ein; gefunden wurde dieselbe hochschmelzende Säure, als Nebenprodukt Benzoesäure, was auf eine tiefergehende Veränderung hindeutet. Die

[1]) Ber. 37, 2245 u. 2465.

[2]) Thiele, Ann. 306.

Analysen lieferten für eine mit der Dibenzalpropionsäure isomere Säure zu niedrige Wasserstoffwerte, sie passen besser auf eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$. Sie hat einfaches Molekulargewicht. Zunächst galt es, das Verhalten der Säure bei der Oxydation, Bromierung und Reduktion kennen zu lernen und ferner mit demjenigen der Dibenzalpropionsäure zu vergleichen. Leider konnten bei dem Mangel an Material nur geringe Mengen zu den Versuchen verwandt werden.

Die Oxydation mit kalter sodaalkalischer Permanganatlösung lieferte bei der Dibenzalpropionsäure in normaler Weise Benzaldehyd und Oxalsäure unter rascher Zersetzung der zugegebenen Permanganatlösung. Dagegen nahm die Entfärbung der gleichen Menge Permanganat bei der durch Umlagerung erhaltenen Säure mehrere Tage in Anspruch. Als Oxydationsprodukt war nur Benzoesäure nachzuweisen: Benzaldehyd war nicht vorhanden, dagegen unveränderte Säure. Dasselbe Resultat ergab die Oxydation in warmer essigsaurer Lösung.

Mit Brom liefert die Dibenzalpropionsäure[1]) in Chloroformlösung unter momentaner Addition ein Dibromid:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CHBr—\underset{\displaystyle \overset{|}{COOH}}{C}=CHCHBrC_6H_5 \end{array}$$

das leicht in das gelbe 1-Benzal-3-phenylcrotonlakton:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5CH= & C & —CH= & C & —C_6H_5 \\ & | & & | & \\ & CO & —— & O & \end{array}$$

übergeht.

Dem gegenüber verhielt sich die durch Belichtung entstandene Säure bei Zugabe von Brom völlig indifferent.

Die Reduktion[2]) der Dibenzalpropionsäure in siedendem Alkohol und Eisessig mit Natriumamalgam liefert glatt die α-Benzylphenyl-i-crotonsäure:

---

[1]) Thiele, Ann. 306, 145.

[2]) Thiele, Ann. 306, 225.

$$C_6H_5CH=CH$$
$$C_6H_5CH_2—CHCOOH$$

eine ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 124°, die Permanganat momentan entfärbt.

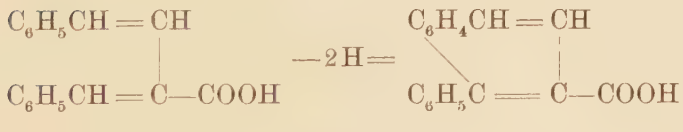
Die neue Säure verhielt sich gegen Reduktionsmittel sehr beständig. Mit Zink und Eisessig konnte keine Reaktion herbeigeführt werden; in gleicher Weise wie die Dibenzalpropionsäure behandelt, wurde die Säure größtenteils unverändert zurückgewonnen, erst mit einem großen Überschuß von Natriumamalgam gelang die Reduktion. Dabei wurde ein Produkt isoliert, das bei 89—91° schmolz und Permanganat in der Kälte nicht reduzierte. Dieses Verhalten schließt jedenfalls die Bildung einer Säure von der Formel der α-Benzylphenyl-i-crotonsäure aus.

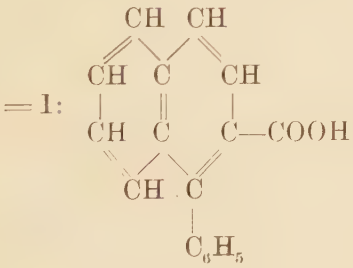
Die neue Säure $C_{17}H_{12}O_2$ verhält sich also erheblich verschieden von der Dibenzalpropionsäure, sie ist wesentlich beständiger als diese. Sie muß nach folgender Gleichung durch Oxydation entstanden sein:

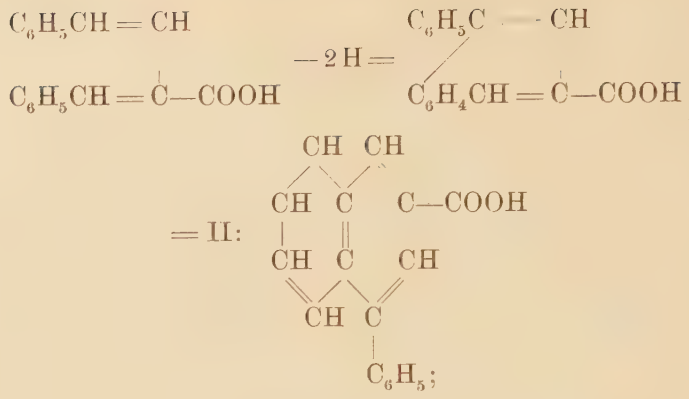
$$C_{17}H_{14}O_2 + O = C_{17}H_{12}O_2 + H_2O.$$

An Formeln kommen für die Säure in Frage:

1. 2 Naphtalinformeln:







2. 2 Cyklobutdienformeln:

Verbindungen von der Formel I oder II würden bei der Oxydation wahrscheinlich außer Benzoesäure unter Sprengung des einen Benzolkerns Phtalsäure oder eine ähnliche Säure liefern, was nicht beobachtet wurde; ihre Bildung ist daher nicht anzunehmen. Eine Säure der Formel III würde bei der Oxydation Benzil abspalten, was indes nicht der Fall war. Es bleibt somit Formel IV als wahrscheinlich übrig. Sie erklärt die Beständigkeit der Säure, sowie das Auftreten der Benzoesäure als einziges Spaltungsprodukt bei der Oxydation hinreichend. Indes fehlen zu sehr positive Beweise, als daß diese Formel als sicher hingestellt werden könnte.

B. Experimenteller Teil.

Dibenzalpropionsäure:[1])

[1]) Thiele, Ann. 306, 154.

wurde durch Kondensation von Phenylisocrotonsäure[1]) und Benzaldehyd dargestellt. Die Säure ist gelb und schmilzt bei 167°.

a) Die Lichtreaktion.

1. In Chloroformlösung.

Eine gesättigte Chloroformlösung von Dibenzalpropionsäure wurde im Sommer $3^1/_2$ Monate unter Zusatz von Jod (3 % der angewandten Menge Säure) dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach etwa $1^1/_2$ Monaten begann auf der der Sonne zugekehrten Seite an der Oberfläche der Lösung die Ausscheidung gelber Kristalle, die im Laufe der Zeit zunahm. Die Farbe der Lösung blieb während der ganzen Zeit unverändert. Das Ausgeschiedene wurde mit Äther und Soda behandelt; die alkalische Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern eine weiße voluminöse Masse, die aus Benzol in gelblich weißen verfilzten Nadeln kristallisierte. Aus der jodhaltigen Chloroformmutterlauge, die zunächst zur Entfernung des Halogens mit Natriumthiosulfat geschüttelt wurde, fielen beim Einengen weitere Mengen der weißen Säure aus.

Der Rückstand der völlig eingedunsteten Chloroformlösung bestand aus einer braunen harzigen Masse. Sie wurde mit Äther und Soda behandelt. Die Sodalösung lieferte beim Ansäuern eine gelbbraune Schmiere, die in Äther aufgenommen wurde. Rückstand der ätherischen Lösung war ein festes braunes Produkt. Beim Übergießen mit wenig Benzol blieb ein Teil ungelöst, bestehend aus oben genannter Säure. Aus der Benzolmutterlauge schieden sich bei sukzessivem Zusatz von leichtsiedendem Petroläther braune Schmieren ab; die resultierende Benzol-Petrolätherlösung hinterließ beim Eindunsten einen gelben kristallinischen Rückstand, der aus unveränderter Dibenzalpropionsäure bestand.

Die vereinigten Ätherextrakte der sodaalkalischen Lösungen lieferten eine erhebliche Menge eines schwarzbraunen aromatisch

[1]) Phenylisokrotonsäure wurde aus Phenylparakonsäure nach den Angaben von Fittig und Jayne, Ann. 216, 113 mit schlechter Ausbeute erhalten, dagegen lieferte die Destillation bei vermindertem Druck gute Resultate.

riechenden Harzes: es reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Zur Kristallisation konnte es nicht gebracht werden. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf ging ein Teil über, indes war nichts kristallinisches zu erhalten.

2. Belichtung in Benzollösung.

In gesättigter Benzollösung wurde die Belichtung ebenso wie in Chloroformlösung vorgenommen. Ausscheidung erfolgte nur in sehr geringem Maße. Im übrigen verlief die Reaktion in gleicher Weise wie dort; Verharzung war in erhöhtem Grade eingetreten. Erhalten wurde die gleiche weiße Säure; nebenher war die Bildung von Benzoesäure zu konstatieren. Sie wurde durch Destillation mit Wasserdampf isoliert und als solche durch Schmelzpunkt und Sublimation nachgewiesen.

Die Belichtungen wurden auf dem flachen Dache des Instituts in Röhren von 0,95 mm Glasstärke und 1 cm Durchmesser ausgeführt, die Wirkung der Sonnenstrahlung durch spiegelnden Hintergrund möglichst erhöht.

b) Die durch Belichtung entstandene Säure.

Die aus der Dibenzalpropionsäure durch die Lichtreaktion gewonnene Säure wurde aus Benzol, zuletzt aus Eisessig kristallisiert. Sie besteht aus weißen, weichen Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen, bei 255—257° schmelzen.

I.	0,1200 g	Substanz lieferten	0,3575 g	CO_2	und	0,0535 g H_2O
II.	0,1165 g	„ „	0,3485 g	CO_2	„	0,0470 g H_2O
III.	0,1420 g	„ „	0,4255 g	CO_2	„	0,0613 g H_2O
IV.	0,1320 g	„ „	0,3960 g	CO_2	„	0,0585 g H_2O
V.	0,1360 g	„ „	0,4071 g	CO_2	„	0,0595 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:					Berechnet für:
$C_{17}H_{12}O_2$	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{17}H_{14}O_2$
C = 82,22%	81,25%	81,58%	81,72%	81,82%	81,63%	81,56%
H = 4,88%	5,00%	4,52%	4,84%	4,97%	4,91%	5,65%.

Für eine mit der Dibenzalpropionsäure isomere Säure sind die Wasserstoffwerte zu niedrig, die Formel $C_{17}H_{12}O_2$ ist daher vorzuziehen.[1])

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedemethode wurde in Eisessig ausgeführt:

Eisessig g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
15,74	0,3240	0,200°	260	248
15,74	0,5685	0,391°	234	

Um mit Sicherheit die Säure als monomolekular ansehen zu können, wurde die Bestimmung in einem anderen Lösungsmittel, in Anisol, wiederholt:

Anisol g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
29,44	0,3725	0,210°	267	248
29,44	0,4715	0,260°	273	

Die Säure ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter in siedendem Eisessig.

Baryumsalz. Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Baryumchlorid fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0,1255 g Substanz verloren bei 120° 0,0050 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	Berechnet für:
$(C_{17}H_{11}O_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$		$(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$
$H_2O = 4{,}04\,\%$	$4{,}11\,\%$	$4{,}08\,\%$

Beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure lieferten: 0,1205 g trockenes Salz 0,0435 g $BaSO_4$

[1]) Die Analysen nach Dennstedt lieferten schlechte Resultate.

Berechnet für:	Gefunden:	Berechnet für:
$(C_{17}H_{11}O_2)_2Ba$		$(C_{17}H_{13}O_2)_2Ba$
$Ba = 21{,}75\,\%$.	$21{,}25\,\%$.	$21{,}65\,\%$.

c) Oxydation der Dibenzalpropionsäure und des Belichtungsproduktes.

1. Dibenzalpropionsäure.

20 mg Säure wurden in Sodalösung bei 0^0 mit 3,38 g einer $1^1/_2\,\%$igen Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt. Dabei sollte Spaltung im Sinne der Gleichung erfolgen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}CH \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad +5O+H_2O \\ C_6H_5CH{=}C{-}COOH \end{array}$$

$$=2C_6H_5CHO+(COOH)_2+HCOOH.$$

Die Entfärbung erfolgte unter Braunsteinabscheidung anfangs momentan, nach Zusatz der ganzen Menge innerhalb einer Stunde, dabei trat Geruch nach Benzaldehyd auf. Der Aldehyd selbst wurde durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit und des Braunsteins gewonnen. Er hinterblieb beim Abdunsten als öliger Rückstand, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und reagierte außerdem nach dem Liegen an der Luft sauer.

Die alkalische Lösung trübte sich beim Ansäuern, Benzoesäure wurde bei der Wasserdampfdestillation nicht nachgewiesen. Beim Ausäthern des Kolbenrückstandes wurde ein weißes Produkt erhalten, das aus Oxalsäure und wahrscheinlich unveränderter Säure bestand, wenigstens wurde Permanganat sofort reduziert.

2. Oxydation der durch Belichtung entstandenen Säure.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wich hier der Oxydationsverlauf erheblich von dem der Dibenzalpropionsäure ab. 2 ccm Permanganatlösung wurden erst innerhalb 24 Stunden, die ganze zugegebene Menge erst im Verlauf weiterer 6 Tage

völlig reduziert. Der abfiltrierte Braunstein und die alkalische Flüssigkeit wurden ausgeäthert. Der Extrakt enthielt nichts Indifferentes, dagegen eine geringe Menge unveränderter Säure. (Daß sich die Säure aus alkalischer Lösung ausäthern läßt, zeigt ihre geringe Stärke an.)

Die angesäuerte alkalische Flüssigkeit lieferte einen weißen Niederschlag, der dem Schmelzpunkt nach aus dem Ausgangsmaterial bestand. Die wässerige Lösung wurde ausgeäthert; der Extrakt enthielt eine Säure, die dem Geruch und der Sublimationsfähigkeit nach aus Benzoesäure bestand.

Versucht wurde noch, die Säure in essigsaurer Lösung zu oxydieren. 0,5 g wurden in Eisessig gelöst, und die für 5 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2%iger Lösung portionenweise zugegeben. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurde der Reaktionsverlauf beschleunigt. Dabei war schwache Gasentwickelung zu bemerken. Nach beendigter Oxydation schied sich beim Erkalten ein großer Teil unveränderter Säure aus, die beim Eingießen in Soda nicht in Lösung ging und beim Ausäthern des abfiltrierten Braunsteins zurückgewonnen wurde. Indifferentes war nicht entstanden. Die alkalische Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern und Ausäthern wie vorhin Benzoesäure. Anderes wurde nicht nachgewiesen.

d) Bromierungsversuch der beiden Säuren.

Eine Chloroformlösung von 5 mg Dibenzalpropionsäure[1]) entfärbte die für 2 Atome auf 1 Mol. Säure berechnete Menge Brom (0,032 g), die in 3%iger Chloroformlösung zugegeben wurden, momentan. Der Rückstand der Reaktionsflüssigkeit lieferte beim Kochen mit Natriumacetat das gelbe 1 Benzal-3-phenylkrotonlakton vom Schmelzpunkt 150°.

5 mg der weißen Säure wurden in Chloroform suspendiert und in gleicher Weise behandelt. Nach 2 Tagen war keine Veränderung zu bemerken; das ungelöste bestand aus un-

[1]) Thiele, Ann. 306, 157.

veränderter Säure, der Rückstand der Chloroformmutterlauge gleichfalls. Beim Kochen mit Natriumacetat trat keine Gelbfärbung ein, was die etwaige Bildung von gelbem Lakton ausschließt. Demnach ist die Säure Brom gegenüber beständig.

e) Reduktion der beiden Säuren.

0,5 g Dibenzalpropionsäure lieferten bei der Reduktion[1]) mit Natriumamalgam in einem siedenden Gemisch von Alkohol und Eisessig die α-Benzylphenyl-i-crotonsäure:

$$C_6H_5CH=CHCHCH_2C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad COOH$$

Schmelzpunkt 124°. Als ungesättigte Verbindung reduziert sie Permanganat in sodaalkalischer Lösung momentan.

Die weiße Säure wurde bei der gleichen Behandlungsweise größtenteils unverändert zurückgewonnen; beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig trat kaum Reduktion ein: eine Reaktion herbeizuführen gelang schließlich mit einem großen Überschuß von Natriumamalgam.

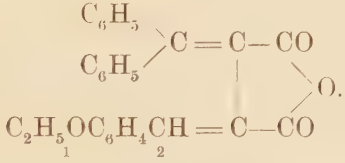
0,4 g Säure wurden in 50 g Alkohol und 5 g Eisessig gelöst und in die siedende Flüssigkeit langsam 30 g 4 %iges Natriumamalgam eingetragen. Beim Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser schied sich eine ölige Säure aus, die in Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde über Natronkalk von Essigsäure befreit, dann in einem Gemisch von Äther und Petroläther gelöst. Beim langsamen Eindunsten fielen zunächst schmierige Produkte aus; aus der Mutterlauge schieden sich einige farblose Kristalle ab, die mit Ligroin gewaschen bei 89—91° schmolzen. In Sodalösung reduzierten sie Permanganatlösung nicht, die Anwesenheit von α-Benzylphenyl-i-crotonsäure war somit ausgeschlossen.

[2]) Thiele, Ann. 306, 230.

III. Kondensation von Salicylaldehydmethyläther und Diphenylitakonsäureester.

A. Theoretischer Teil.

Durch Kondensation von Salicylaldehydäthyläther und Diphenylitakonsäureester gewann Nettel[1]) ein rotes Fulgid von der Formel:

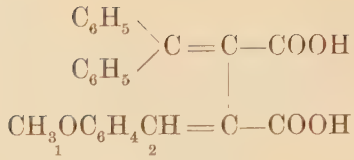


Durch Belichtung erhielt er daraus ein weißes Anhydrid. Wahrscheinlich war nach seinen Untersuchungen die Existenz eines dritten überzähligen Anhydrids, wie solche mehrfach gefunden worden sind; indessen konnte er es nicht isolieren. Ich führte die Kondensation mit der entsprechenden Methylverbindung aus, um eventuell außer einer stabilen die labile Verbindung aus dem synthetischen Anhydrid zu gewinnen.

In normaler Weise erhielt ich bei der Einwirkung des Salicylaldehydmethyläthers auf Diphenylitakonsäureester eine zitronengelbe Fulgensäure (Fp. 229—231°):

---

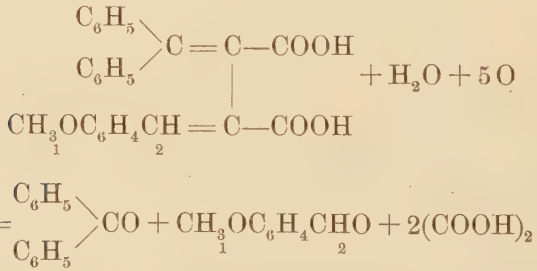
[1]) Nettel, Diss., Leipzig 1903, pag. 12—13.



und daraus ein bichromatrotes Fulgid (Fp. 200°).

Durch Belichtung dieses Fulgids gelang es mir, zwei weiße Anhydride zu erhalten. Ihre Trennung bereitete wegen der gleichen Löslichkeitsverhältnisse große Schwierigkeit. Das stabile schmilzt bei 239—241°, das labile bei 160—165°. Letzteres geht beim Erhitzen mit Naphtalin in das stabile über. Das stabile kann aus dem roten Anhydrid auch durch die Naphtalinschmelze erhalten werden. Auffallenderweise schied sich bei der Belichtung des roten Fulgids eine geringe Menge der zugehörigen Säure aus. Eine derartige Erscheinung ist bei andern Belichtungen nur einmal beobachtet worden[1]) und durch Abspaltung von Wasser bei der Lichtreaktion zu erklären, welches gelöstes Anhydrid in Säure überführt.

Die Konstitution der Anhydride suchte ich durch ihr Verhalten bei der Oxydation und Reduktion aufzuklären. Die Oxydation sollte im Sinne der Gleichung verlaufen:



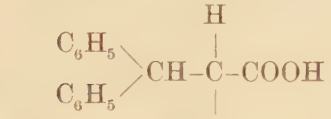
Die Oxydation des roten Anhydrids bezw. der zugehörigen Säure mit Permanganat in kalter sodaalkalischer Lösung bei 0° lieferte Benzophenon, Aldehyd und Oxalsäure als Spaltungsprodukte, daneben unveränderte Säure und eine geringe Menge

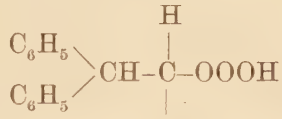
[1]) Leuner, Diss. Leipzig 1904, pag. 41.

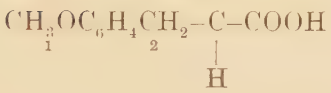
einer orangefarbenen Säure: Methylsalicylsäure gelang erst durch eine bei 50° vorgenommene Oxydation nachzuweisen.

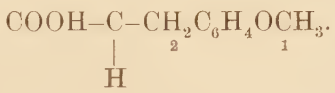
Dagegen trat bei der Oxydation des stabilen Anhydrids bei 0° kein Benzophenon auf. Der Reaktionsverlauf ist hier träger als beim primären Produkt; das Ausgangsmaterial wurde größtenteils zurückgewonnen. Auch eine bei 50° ausgeführte Oxydation lieferte kein Benzophenon, die dabei erhaltene Säure konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die Reduktion der primären Säure mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung lieferte zwei ihrer Kristallform nach verschiedene Säuren, vielleicht die beiden theoretisch möglichen Butandikarbonsäuren:









Leider war ihre Trennung auf keine Weise zu bewerkstelligen. Das stabile Anhydrid bezw. die weiße Säure wurde bei dem in gleicher Weise ausgeführten Versuch nur zum Teil angegriffen. Infolgedessen wurde die Reduktion der beiden Anhydride mit Zink in Eisessiglösung versucht. Dabei wurden zwei verschiedene Reduktionsprodukte gewonnen. Die Reduktion gestattet daher in diesem Falle keinen Schluß auf die gleiche oder verschiedene Konstitution des primären und des stabilen Anhydrids.

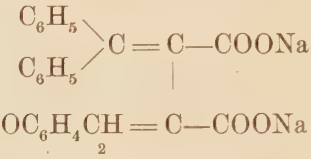
Das labile Anhydrid stand nur in geringer Menge zur Verfügung. Bei der Oxydation lieferte es wie das stabile kein Benzophenon.

Die geschilderten Resultate zeigen die große Verschiedenheit des Verhaltens der drei Anhydride. Sie beweisen, daß das synthetische Fulgid die oben angeführte Formel hat, geben aber keinen genügenden Aufschluß über die Konstitution der durch die Lichtreaktion entstandenen weißen Anhydride.

B. Experimenteller Teil.

a) Die primären Reaktionsprodukte.

1. Das Natriumsalz der α-o-Methoxyphenyl-δ-δ-diphenylfulgensäure.

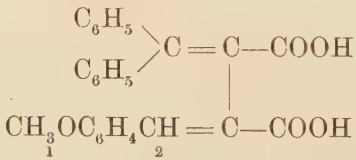


Zu einer im Eiskochsalzgemisch gekühlten Lösung von 3,4 g Natrium (2 Mol.) in absolutem Alkohol läßt man langsam 25 g Diphenylitakonsäureester (1 Mol.) und 10,2 g Salicylaldehydmethyläther (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zufließen. Nach eintägiger Kühlung scheidet sich bereits ein weißes schlammiges Natriumsalz aus; zur Vervollständigung der Ausscheidung wurde noch drei Stunden gekocht, dann das Salz von der gelben Mutterlauge abfiltriert. Aus 70—80%igem Alkohol umkristallisiert, fällt es in weißen prismatischen Nadeln aus, die Kristallflüssigkeit enthalten. Das bei 110° getrocknete Salz ergab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure:

I.	0,2250 g	Substanz lieferten	0,0714 g	Na_2SO_4
II.	0,2000 g	„ „	0,0636 g	„
III.	0,2150 g	„ „	0,0680 g	„

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{25}H_{18}O_5Na_2$	I.	II.	III.
Na = 10,36%	10,29%	10,30%	10,23%

2. Die α-o-Methoxyphenyl-δ-δ-diphenylfulgensäure.



Beim Ansäuern der wässerigen Natriumsalzlösung fällt die Fulgensäure als dicker weißer Niederschlag aus. Beim Ab-

filtrieren färbt sie sich rasch zitronengelb, verhält sich also ähnlich der Triphenylfulgensäure.[1]) Es erfolgt hier der Übergang der weißen in die gelbe Säure bedeutend leichter; die Umwandlung ist ebenso wie dort auf Wasserverlust zurückzuführen. Aus absolutem Alkohol kristallisiert die Säure in gelben Prismen, die 1 Mol. Kristallalkohol enthalten und leicht verwittern. Sie färbt sich von 205° an rot und schmilzt bei 229—231° unter lebhafter Zersetzung.

0,4905 g lufttrockene Säure verloren bei 100° 0,0508 g.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{25}H_{20}O_5 \cdot C_2H_6O$	
$C_2H_6O = 10{,}32\,\%$	$10{,}36\,\%$.

I. 0,1835 g Substanz lieferten 0,5045 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.
II. 0,1715 g „ „ 0,4695 g CO_2 „ 0,0795 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{25}H_{20}O_5$	I.	II.
$C = 74{,}96\,\%$	$74{,}98\,\%$	$74{,}66\,\%$
$H = 5{,}05\,\%$	$5{,}31\,\%$	$5{,}20\,\%$.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther.

3. Die Oxydation der Fulgensäure.

α) Bei 0°.

2 g Säure wurden in Soda gelöst und unter Rühren und Eiskühlung 3,16 g Kaliumpermanganat in 2%iger Lösung allmählich hinzugegeben. Die Entfärbung erfolgte von Anfang an sehr langsam, dabei war Geruch nach Benzophenon wahrnehmbar. Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet. Der ätherische Auszug des abfiltrierten Braunsteins und der alkalischen Lösung hinterließ beim Eindampfen ein gelbliches Öl, welches beim Impfen mit Benzophenon teilweise erstarrte

[1]) Ber. 37, 2656.

und welches ammoniakalische Silberlösung reduzierte (Anwesenheit des Aldehyds). Nach dem Anfeuchten der Masse mit Äther und Abpressen zwischen Filtrierpapier wurde das entstandene Benzophenon durch den Schmelzpunkt als solches nachgewiesen. (Bessere Ausbeute an diesen beiden indifferenten Stoffen erhält man, wenn man zu Beginn der Oxydation die alkalische Lösung mit Äther überschichtet.)

Nach Entfernen des gelösten Äthers wurde die alkalische Oxydationsflüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, die ausfallenden Flocken in Äther aufgenommen und die Lösung ausgeäthert. Beim Einengen des getrockneten Extraktes schied sich zunächst noch unveränderte Säure in beträchtlicher Menge aus, beim völligen Eindunsten blieb eine orangegelbe harzige Masse zurück. Sie lieferte beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff eine orangegelbe Säure, die bei 168—172° mit Zersetzung schmolz. Von der Fulgensäure war sie jedenfalls verschieden, denn mit Acetylchlorid gab sie keine Rotfärbung; die erhaltene Menge war indes zur weiteren Untersuchung zu gering. Die ausgeätherte wässerige Lösung wurde neutralisiert und eingeengt. Darin war keine Methylsalicylsäure, sondern nur Oxalsäure mit Chlorcalcium und Essigsäure nachweisbar.

β) Oxydation bei 50°.

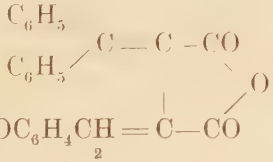
Da bei der Oxydation bei 0° über die Hälfte des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wurde, der Nachweis der Methylsalicylsäure außerdem mißlang, wurde die Oxydation bei 50° wiederholt. Die Reaktion ging entsprechend der höheren Temperatur rascher vor sich. Aldehyd wurde in gleicher Weise wie früher, an Benzophenon 0,35 g erhalten. Unveränderte Säure und das orangefarbene Produkt waren in geringer Menge anwesend. Der Rückstand des sauren Ätherextraktes, ein gelbes schmieriges Produkt, begann nach längerem Stehen zu kristallisieren. Bei vorsichtigem Waschen mit Äther resultierte eine farblose Kristallmasse, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Die Säure erwies sich durch Schmelzpunkt (98,5°), Löslichkeit und Kristallform als Methylsalicylsäure. Aus der ausgeätherten sauren Flüssigkeit wurden

nach dem Einengen auf Zusatz von Chlorcalcium und Essigsäure 0,47 g oxalsaures Calcium erhalten.

4. Die Reduktion der Fulgensäure.

Die gelbe Fulgensäure wurde in wenig Soda aufgenommen und unter Zuleiten eines schwachen Kohlensäurestromes allmählich mit dem Fünfzigfachen der theoretisch erforderlichen Menge 4%igen Natriumamalgams versetzt. Beim Ansäuern fiel eine weiße, flockige Säure aus, die bei ca. 120° schmolz. Zunächst wurde versucht, das Produkt durch Umkristallisieren aus Essigsäure oder Schwefelkohlenstoff zu reinigen, indes schwankten die Schmelzpunkte verschiedener Proben auffällig zwischen 120° und 170°. Diese Erscheinung machte die Anwesenheit der beiden theoretisch möglichen Butandikarbonsäuren wahrscheinlich. Durch Kristallisation aus Äther allein oder aus einem Gemisch von Äther und Petroläther wurden verschiedene Kristalle erhalten. Sie erwiesen sich unter dem Mikroskop als prismatische Nadeln mit geraden Endflächen, zu Büscheln verwachsen und als breite prismatische einzelne Platten. Ein mechanisches Auslesen und fraktionierte Kristallisation führte in keinem Falle zu einer vollständigen Trennung.

5. Das α-o-Methoxyphenyl-δ-δ-diphenylfulgid.



Bei 100° getrocknete Fulgensäure wurde mit der 4fachen Menge Acetylchlorid übergossen. Allmählich färbt sich die Lösung rot, es verwandelt sich die gelbe Säure unter Salzsäureentwicklung in ihr Anhydrid. Nach 24 Stunden wurden die großen bichromatroten Kristalle von der Acetylchloridmutterlauge befreit; diese lieferte weitere Mengen desselben Anhydrids. Schmelzpunkt 200° ohne Zersetzung unter vor-

hergehendem Erweichen. Wird das Fulgid in Schmelzröhrchen auf 230° erhitzt, so verblaßt die rote Farbe. Beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff sinkt der Schmelzpunkt auf 197°.

I: 0,1190 g Substanz lieferten 0,3425 g CO_2 und 0,0540 g H_2O
II: 0,1102 g „ „ 0,3170 g CO_2 „ 0,0493 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{25}H_{18}O_4$	I:	II:
C = 78,50%	78,72%	78,45%
H = 4,76%.	5,09%	5,01%.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform ergab:

$CHCl_3$ g	Substanz g	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
23,82	0,124	0,1754°	419	382
23,82	0,332	0,1962°	405	

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Alkohol, nicht in leichtsiedendem Petroläther.

Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen 10%iger Natronlauge sofort entfärbt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Anhydrid eine gelbgrüne Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine schmutzigrote klare Lösung.

6. Reduktion des primären Anhydrids.

Das rote Fulgid wurde mit Zink und Eisessig gekocht, dabei verschwindet die rote Farbe der Lösung binnen kurzer Zeit. Beim Eingießen der filtrierten Lösung in Wasser fiel eine schwach gefärbte Säure aus, die nach dem Trocknen mit Acetylchlorid übergossen wurde. Dabei entstand eine dunkle Lösung ihres Anhydrids, das beim Abdunsten als stark verschmierte Masse hinterblieb. Nach dem Auflösen in wenig

Äther schieden sich Kristalle aus, die durch Verunreinigungen stark gefärbt waren und die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus schwach verdünnter Essigsäure eine farblose Säure lieferten. Sie erweicht bei 190° und schmilzt bei 203° unter lebhafter Zersetzung.

0,1400 g Substanz lieferten 0,3823 g CO_2 und 0,0685 g H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	Berechnet für:
$C_{25}H_{22}O_5$		$C_{25}H_{24}O_5$
C = 74,59%	74,47%	74,22%
H = 5,51%	5,48%	6,00%

Die Analyse stimmt gut auf eine Säure, die 2 Wasserstoffatome mehr als die Fulgensäure enthält, indes reduziert sie Permanganat in kalter sodaalkalischer Lösung sehr langsam. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid geht die Säure in Lösung. Der schwach gefärbte Verdampfungsrückstand liefert das Anhydrid, das aus Äther in Nadeln kristallisiert, die bei 110—112° schmelzen.

b) Einwirkung von Licht und Wärme auf das rote Fulgid.

1. Belichtung.

α) In fester Form.

Im Sonnenlichte verändert sich das pulverisiert orangerote Anhydrid. Belichtet man es eine Stunde lang, so ist deutliche Aufhellung der Farbe wahrzunehmen, bei weiterer Insolation verblaßt sie immer mehr und geht allmählich in Weiß über. Der Schmelzpunkt ist gesunken und unscharf.

β) In Lösung.

Eine gesättigte Chloroformlösung des roten Fulgids wurde im Sommer unter Zusatz von Jod dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach zwei Tagen begann auf der der Sonne zugekehrten Seite die Ausscheidung kleiner gelber Kristalle, nach 14 Tagen war die Reaktion beendet. Das in geringer Menge Ausgeschiedene (ca. 2% der Anhydridmenge) bestand größtenteils aus der dem

roten Anhydrid zugehörigen Fulgensäure.[1]) Nachdem diese abfiltriert worden war, wurde die Chloroformlösung durch Schütteln mit Natriumthiosulfat vom Jod befreit. Die resultierende gelbe Lösung hinterließ beim Eindunsten eine gelbe harzige Kristallmasse. Beim Stehen mit wenig Schwefelkohlenstoff gingen die färbenden Verunreinigungen in Lösung, zurück blieb ein fast farbloses Produkt, das sich in viel siedendem Schwefelkohlenstoff löste. Beim Erkalten und teilweisem Verdunsten schieden sich weiße Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 239—241° schmolzen. Wie die weitere Untersuchung ergab, stellen sie das stabile Anhydrid dar. Die Mutterlaugen lieferten einen weißen Rückstand, der unscharf bei ca. 180° schmolz und, wie sich weiter herausstellte, ein Gemisch von stabilem und labilem Anhydrid war. Die Isolierung der labilen Verbindung bereitete große Schwierigkeit, da die Löslichkeit der beiden Anhydride in den verschiedenen Lösungsmitteln nahezu dieselbe ist. Fraktionierte Kristallisation führte nicht zum Ziele; schließlich gelang es, durch langsames Verdunsten von Schwefelkohlenstofflösungen große, durchsichtige Kristalle von starkem Lichtbrechungsvermögen neben einem weißen Kristallmehl zu erhalten. Die durchsichtigen Kristalle ließen sich mechanisch auslesen. Sie bilden das labile Anhydrid.

Ohne Jodzusatz lagert sich das rote Fulgid in Chloroformlösung gleichfalls, nur langsamer, um. Die Belichtungsversuche wurden in Röhren von 0,95 mm Glasstärke und 1 cm Durchmesser auf dem flachen Dache des Instituts ausgeführt.

2. Einwirkung der Wärme.

Kocht man das rote Fulgid mit Naphtalin, so hellt sich die dunkelrote Schmelze sehr rasch auf. Bereits nach einer halben Stunde hat die ursprüngliche Farbe einer gelben Platz

[1]) Da man annehmen konnte, daß die Umwandlung von Anhydrid in Säure etwa durch einen Wassergehalt des Chloroforms bedingt wäre, wurde bei einem zweiten Versuch sorgfältig getrocknetes Chloroform angewandt. Die Bildung der Säure erfolgte aber auch in diesem Falle.

gemacht, die bei weiterem Erhitzen sich nicht mehr ändert. Beim Behandeln der Reaktionsmasse mit ungenügenden Mengen Äther blieb ein weißer Kristallsand ungelöst, der aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert bei 175 -185° schmolz. Dieses Reaktionsprodukt lieferte nach weiterem mehrstündigem Kochen mit Naphtalin bei gleicher Verarbeitung der Schmelze das stabile Anhydrid. Es scheint sich also das labile Anhydrid auch bei der Einwirkung von Wärme als Zwischenprodukt zu bilden.

0,2 g labiles Anhydrid wurden mit Naphtalin 5 Stunden gekocht. Die Schmelze enthielt das Isoanhydrid.

Bei tieferer Temperatur geht die Umlagerung des roten Fulgids gleichfalls vor sich.

0,1 g rotes Anhydrid wurden 6 Stunden mit Eisessig gekocht. Die rote Farbe der Lösung verblaßte und wurde schließlich gelb. Beim Verdampfen des Lösungsmittels, zuletzt Eindunsten über Natronkalk, hinterblieb ein schwach gefärbter, teilweise kristallinischer Rückstand, der nach dem Waschen mit Äther einen unscharfen Schmelzpunkt zeigte. Zum Umkristallisieren war die Menge zu gering.

Kocht man das Anhydrid 6 Stunden mit Schwefelkohlenstoff, so sinkt sein Schmelzpunkt. Die beim Einengen der Lösung auskristallisierenden roten Nadeln schmolzen bei 187°, das ursprüngliche Anhydrid bei 200°. Danach erklärt sich die beim Umkristallisieren des Anhydrids aus Schwefelkohlenstoff beobachtete Schmelzpunktdepression.[1])

c) Das stabile Anhydrid.

Aus den belichteten Chloroformlösungen des roten Anhydrids wurde in der angegebenen Weise ein weißes Anhydrid vom Schmelzpunkt 239—241° gewonnen.

I. 0,1345 g Substanz lieferten 0.3890 g CO_2 und 0,0505 g H_2O
II. 0,1300 g „ „ 0,3745 g CO_2 „ 0,0565 g H_2O
III. 0,1400 g „ „ 0,4020 g CO_2 „ 0,0525 g H_2O.

[1]) Siehe pag. 48.

Berechnet für:	Gefunden:			Berechnet für:
$C_{25}H_{18}O_4$	I.	II.	III.	$C_{25}H_{16}O_4$
C = 78,50 %	78,88 %	78,57 %	78,31 %	78,91 %
H = 4,76 %.	4,21 %	4,87 %	4,20 %.	4,25 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform ergab:

$CHCl_3$ g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
22,1	0,1875	0,085°	358	382
22,1	0,4300	0,210°	333	
22,1	0,6575	0,309°	346	

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigäther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther.

Die farblose alkoholische Lösung gibt mit einem Tropfen 10 %iger Natronlauge keine Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid mit schwach gelblicher Farbe, die beim Stehen einen Stich ins Grüne aufweist. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare hellgelbe Lösung.

Das stabile Anhydrid kann außer durch Belichtung rascher durch die Naphtalinschmelze dargestellt werden, indes muß man mehrere Stunden erhitzen, um nicht ein zu niedrig schmelzendes Produkt zu erhalten.

Bei der Belichtungsreaktion wurde eine erhebliche Menge eines Gemisches von labilem und stabilem Anhydrid gewonnen. Wo eine Trennung nicht mehr möglich war, wurde alles mit Hilfe der Naphtalinschmelze in das stabile Anhydrid übergeführt.

1. Oxydation des stabilen Anhydrids.

α) Bei 0°.

2 g Isoanhydrid wurden in Natronlauge gelöst und nach dem Einleiten von Kohlensäure unter Eiskühlung und Rühren 3,3 g Kaliumpermanganat in 2 %iger Lösung zugegeben. Die

Oxydation verläuft ungefähr so rasch wie bei der primären Säure; nach 24 Stunden war die Farbe des Permanganats verschwunden. Ein Geruch war während der ganzen Zeit nicht wahrnehmbar. Der abfiltrierte Braunstein und die alkalische Flüssigkeit wurden ausgeäthert und der Extrakt bis zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine minimale Menge einer indifferenten Masse, die aber kein Benzophenon enthielt.

Nach dem Vertreiben des gelösten Äthers wurde die farblose alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei wurde ein weißer, schlecht filtrierbarer Niederschlag erhalten, der in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung kristallisierte eine Säure vom Schmelzpunkt des stabilen Anhydrids aus, also die dem Anhydrid entsprechende Säure. Über die Hälfte der zu dem Oxydationsversuch verwandten Anhydridmenge wurde in dieser Form zurückgewonnen. Der Rückstand der ätherischen Mutterlauge war eine ölige Säure, die nicht kristallinisch wurde. Die ausgeätherte rückständige saure Lösung gab nach dem Neutralisieren und Eindampfen bei Zusatz von Chlorcalcium und Essigsäure einen schwachen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

β) **Oxydation bei 50°.**

Da die Oxydation bei 0° den größten Teil des Materials unverändert ließ, wurde sie in gleicher Weise bei 50° wiederholt. Indifferente Substanzen wurden, wie vorher, nur in Spuren erhalten.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstand ein schwacher Niederschlag, der aus unverändertem Material bestand. Durch direktes Ausäthern und Ausäthern nach dem Einengen auf ein geringes Volumen wurden wasserlösliche, ölige Säuren erhalten, die auch bei weiterem Aufbewahren nicht kristallisierten.

2. Reduktion des stabilen Anhydrids.

Der Versuch, die Reduktion in sodaalkalischer Lösung mit Natriumamalgam auszuführen, wurde aufgegeben, weil dabei der größte Teil des Materials unangegriffen blieb. Nunmehr wurde

das Anhydrid mehrere Stunden mit Zinkstaub und Eisessig gekocht. Beim Eingießen in Wasser fiel eine gut filtrierbare Masse aus, die getrocknet mit Acetylchlorid übergossen wurde. Nach dem Eindunsten wurde der Rückstand in Äther aufgenommen. Daraus kristallisierten schwach gefärbte Körnchen, die nach dem Reinigen aus Eisessig bei 170—172° ohne Zersetzung schmolzen. Permanganat wird in kalter, sodaalkalischer Lösung sehr langsam reduziert.

d) Das labile Anhydrid.

Bei der Verarbeitung der belichteten Chloroformlösungen des roten Fulgids wurden durch langsames Eindunsten von Schwefelkohlenstofflösungen große farblose Kristalle gewonnen.[1]) Diese bilden das labile Anhydrid. Aus Essigäther kristallisiert, besteht es aus farblosen, an der Luft sich trübenden Kristallen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 160—165° schmelzen.

Das bei 100° getrocknete Anhydrid ergab bei der Analyse:

I: 0,1565 g Substanz lieferten 0,4482 g CO_2 und 0,0623 g H_2O
II: 0,1458 g „ „ 0,4173 g CO_2 „ 0,0620 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		Berechnet für:
$C_{25}H_{18}O_4$	I.	II.	$C_{25}H_{16}O_4$
C = 78,50 %	78,11 %	78,06 %	78,91 %
H = 4,76 %.	4,46 %	4,78 %.	4,25 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Essigäther ergab folgende Zahlen:

Essigäther g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
17,81	0,2738	0,138°	298	382
17,81	0,5170	0,322°	324	

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigäther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther.

[1]) Siehe pag. 50.

Die farblose alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von einem Tropfen 10%iger Natronlauge eine purpurrote Färbung, die rasch an Intensität verliert und völlig verschwindet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid mit grüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine orangegelbe klare Lösung.

Erhitzt man das Anhydrid einige Zeit auf die Schmelztemperatur, so erhält man beim Erkalten eine glasige, spröde Masse, die nach dem Behandeln mit Äther bei 225° schmilzt. Die Schmelzpunkterhöhung beweist, daß das labile Anhydrid in das stabile umgelagert ist; überhaupt wird der unscharfe Schmelzpunkt des labilen Anhydrids wohl auf die so leicht erfolgende Umwandlung zurückzuführen sein.

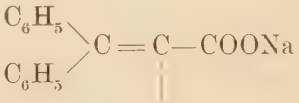
Oxydation des labilen Anhydrids.

5 mg labiles Anhydrid wurden in gleicher Weise wie das stabile Anhydrid oxydiert. Die Entfärbung der zugegebenen Permanganatlösung trat langsam ein. Nach 3 Stunden war die Oxydation beendet. Ein Geruch war nicht zu bemerken. Indifferente Substanzen wurden nicht erhalten. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine weiße filtrierbare Säure von unscharfem Schmelzpunkte aus.

IV. Kondensation von Zimtaldehyd und Diphenylitaconsäureester.

A. Theoretischer Teil.

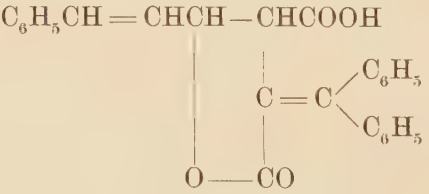
Durch Kondensation von Zimtaldehyd und Diphenylitaconsäureester erhielt P. Kohlmann[1]) nach der allgemeinen Methode ein Natriumsalz $C_{26}H_{20}O_5Na_2$, das, durch aldolartige Verkettung der Komponenten entstanden, die Formel:



$$C_6H_5CH=CHCH(OH)-CH-COONa$$

besitzt.

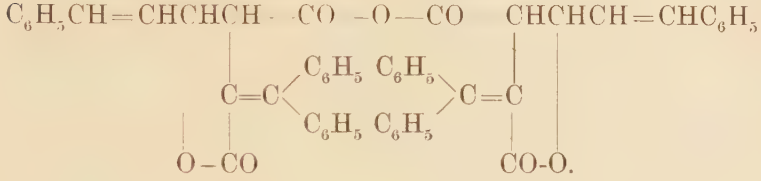
Daraus gewann er eine Säure, die roh bei 140—150°, nach dem Reinigen und Erhitzen auf 105° zwischen 196—206° schmolz. Auf Grund der Analyse, die auf eine Formel $C_{26}H_{20}O_4$ stimmende Werte lieferte, nahm er an, daß die bei der Zersetzung des Natriumsalzes primär entstandene Oxydikarbonsäure spontan unter Wasserverlust in eine Laktonsäure:



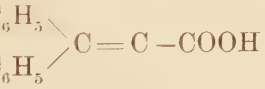
übergeht.

[1]) P. Kohlmann, Diss., Leipzig 1898, pag. 48—52.

Die Versuche Kohlmanns habe ich wiederholt und kann seine experimentellen Angaben im ganzen bestätigen, einzelne Abweichungen finden sich im experimentellen Teil; erwähnt sei hier nur, daß der Schmelzpunkt der reinen Säure zu 212—214° gefunden wurde. Kohlmann beobachtete bereits die leichte Anhydrisierbarkeit dieser Säure. Er erhielt durch Erhitzen der Säure auf 115° ein Produkt, das er auf Grund der Analyse als ein durch Wasserabspaltung aus 2 Mol. Säure entstandenes Anhydrid betrachtete von der Formel:

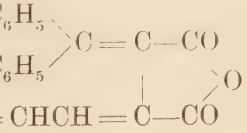


Ich anhydrisierte die Säure mittelst Acetylchlorid und erhielt ein rotes Anhydrid (Fp. 186—189°), das auf eine Formel $C_{26}H_{18}O_3$ stimmende Werte lieferte, zudem einfaches Molekulargewicht besaß. Damit ist die von Kohlmann aufgestellte Anhydridformel hinfällig, das von ihm analysierte Produkt bestand vermutlich aus einem Gemisch von Anhydrid und unveränderter Säure. Andererseits kann aber auch für die Säure $C_{26}H_{20}O_4$ die Formel einer Parakonsäure nicht aufrecht erhalten werden, da eine solche unter den Versuchsbedingungen kein Anhydrid liefern würde. Der Säure muß vielmehr die Formel:



$$C_6H_5CH=CHCH=C-COOH$$

und dem Anhydrid die Formel:



zuerteilt werden.

Wegen seiner intensiven Farbe und seiner Fähigkeit sich umzulagern, ist es der Klasse der Fulgide zuzuzählen und daher als α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid zu bezeichnen, die zugehörige Säure als α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgensäure. Bei Annahme obiger Struktur blieb noch die Zusammensetzung der Salze zu erklären, die die empirische Formel $C_{26}H_{20}O_5\overset{I}{Me}_2$ und nicht, wie man erwarten sollte, $C_{26}H_{18}O_4\overset{I}{Me}_2$ besitzen. Die Erklärung hierfür bietet das Verhalten der Fulgensäure. Es zeigte sich, daß diese Säure beim Liegen an feuchter Luft sowie beim Auflösen in Soda und Widerausfällen eine Säure liefert, die 1 Mol. H_2O mehr enthält als die ursprüngliche. Man könnte geneigt sein, diesen Wassergehalt und ebenso den der Salze als Kristallwasser anzusehen, indessen ist es unwahrscheinlich, daß alle dargestellten bis über 100° getrockneten Salze, vornehmlich das Silbersalz, sowie die Säure selbst gerade 1 Mol. H_2O als Kristallwasser enthalten sollten. Vielmehr müssen die Salze als solche der Oxysäure angesehen werden, wie Kohlmann bereits annahm. Der Wassergehalt der Säure ist dann als Konstitutionswasser zu deuten. Es entsteht aus den Salzen zunächst die nach der allgemeinen Nomenklatur als α-Phenyl-ζ-ζ-diphenyl-γ-oxy-hexa-α-ε-dien-δ-ε-dikarbonsäure zu bezeichnende Säure $C_{26}H_{22}O_5$:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C\text{—}COOH$$

$$C_6H_5CH=CHCH(OH)\text{—}CH\text{—}COOH$$

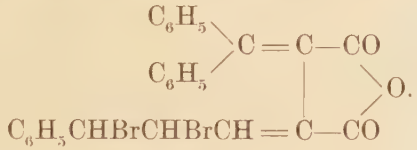
die beim Erhitzen unter Wasserverlust die Fulgensäure liefert.

Die Konstitution der vorliegenden Säuren wurde durch die Oxydation bewiesen, bei der Benzophenon, Benzoesäure und Oxalsäure als Spaltungsprodukte auftraten.

Die Reduktion mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung, sowie die des Anhydrids durch Kochen mit Zink und Eisessig lieferte keine brauchbaren Resultate; es entstanden größtenteils ölige Produkte, die die Bildung mehrerer Reduktionsprodukte wahrscheinlich machen. In der Tat kann sich der

Reaktionsverlauf in diesem Falle infolge der Anwesenheit mehrerer konjugierter und gekreuzter Doppelbindungen recht kompliziert gestalten.

Für die Konstitution des roten Fulgids war weiterhin die Bromierung beweisend. Es entstand ein orangefarbenes Dibromid, das bei der Oxydation in saurer Lösung in Benzophenon und höchstwahrscheinlich in Monobromzimtaldehyd gespalten wurde. Von den vielen möglichen Formeln ist daher diejenige vorzuziehen, welche die beiden Bromatome im Styrylreste enthält:



Das Dibromid vermag mit Brom weiter zu reagieren, indessen konnte kein einheitliches, mehr Brom enthaltendes Produkt isoliert werden.

Wie in zahlreichen Fällen lagert sich auch in diesem das rote Fulgid durch Licht und Wärme um; erhalten wurden durch die Lichtreaktion zwei neue Anhydride, ein hellgelbes (Fp. 169° —172°) und ein grünlichgelbes (Fp. 248—250°). Letzteres ist das stabile, in welches das erste labile beim Erhitzen mit Naphtalin übergeht. Das rote Fulgid liefert auf diesem Wege gleichfalls das stabile Anhydrid. Die Isomerie der beiden durch Umlagerung erhaltenen Anhydride mit dem primären muß den Analysen nach als zweifelhaft erscheinen, da die Wasserstoffwerte zu niedrig gefunden wurden. Oxydation und Bromierung ergaben von dem primären abweichende Resultate.

Beim stabilen und labilen Anhydrid verlief die Oxydation in gleicher Weise. Als Spaltungsprodukte konnten Benzaldehyd und Benzoesäure, aber kein Benzophenon erhalten werden. Isoliert wurde ferner eine wasserlösliche Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Äther oder nach dem Erhitzen wasserunlöslich wird. Die letztere Modifikation schmilzt bei 273—274°, sie lieferte bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung Werte, die auf die Formel $C_{19}H_{10}O_5$ passen. Die naheliegende

Annahme, daß die Säure eine Dikarbonsäure $C_{17}H_{\varsigma}O(COOH)_2$ sei, wurde durch die bei der Analyse der Salze gefundenen Werte widerlegt; sie scheint vielmehr eine Laktonstruktur zu besitzen. Soviel steht fest, daß sie aus der Fulgensäure durch Abspaltung des Benzalrestes entstanden sein muß. Bei stärkerer Oxydation mit heißer Permanganatlösung lieferte sie eine wasserlösliche, ölige Säure, aber kein Benzophenon.

Die beiden durch Belichtung gewonnenen Anhydride lagern Brom in Chloroformlösung an, sie liefern beide das gleiche, farblose Dibromid. Diese Tatsache, sowie der gleiche Oxydationsverlauf berechtigen zu der Annahme der Stereoisomerie für die beiden Verbindungen. Die Bildung der gleichen Bromderivate ist auffallend. Nach unsern Anschauungen müssen geometrisch isomere Äthylenverbindungen ungleiche Additionsprodukte ergeben, indessen sind mehrfach Abweichungen von der Theorie beobachtet worden.

Das Dibromid unterscheidet sich von dem aus dem primären roten Fulgid erhaltenen nicht bloß durch die Farbe, sondern auch durch seine Beständigkeit gegenüber Permanganat und weiterer Einwirkung von Brom. Es entfärbte die zugesetzte Menge Permanganat in essigsaurer Lösung erst innerhalb 48 Stunden, während das andere die gleiche Menge momentan reduziert. Mit Brom vermag es nicht zu reagieren.

Nach diesen Untersuchungen muß die Frage nach der Konstitution der durch Umlagerung erhaltenen Anhydride bei dem vom primären abweichenden Verhalten offen bleiben.

B. Experimenteller Teil.

a) Die primären Reaktionsprodukte.

1. Das Natriumsalz der α-Phenyl-ζ-ζ-diphenyl-γ-oxy-hexa-α-ε-dien-δ-ε-dikarbonsäure.

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C{=}C{-}COONa \\ C_6H_5CH{=}CHCH(OH){-}CH{-}COONa. \end{array}$$

Dieses Salz wurde nach der von P. Kohlmann[1]) angegebenen Vorschrift durch Kondensation von Zimtaldehyd (1 Mol.) und Diphenylitaconsäureester (1 Mol.) mit Natriumäthylat (2 Mol.) dargestellt. Das aus dem Reaktionsgemische ausgeschiedene gelbe Natriumsalz lieferte beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure Werte, die mit denjenigen Kohlmanns übereinstimmten.

I. 0,2165 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0,081 g Na_2SO_4,
II. 0,2045 g „ 120° „ „ „ 0,0625 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{20}O_5Na_2$	I.	II.
$Na = 10{,}04\ \%$.	10,05 %.	9,92 %.

Baryumsalz: $C_{26}H_{20}O_5Ba + 1^1/_2\ H_2O$.

Die gefundenen Analysenwerte stimmen mit denjenigen Kohlmanns bis auf die Kristallwasserwerte überein, diese sind bei ihm etwas größer.

I. 0,1755 g exsikkatortrockenes Salz verloren bei 130° 0,0083 g H_2O,
II. 0,1768 g exsikkatortrockenes Salz verloren bei 130° 0,0085 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{20}O_5Ba + 1^1/_2\ H_2O$	I.	II.
$H_2O = 4{,}69\ \%$.	4,73 %	4,81 %.

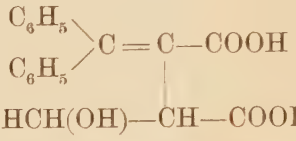
Beim Abrauchen mit Schwefelsäure lieferten:

I. 0,1672 g wasserfreies Salz 0,0693 g $BaSO_4$,
II. 0,1683 g „ „ 0,0698 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{20}O_5Ba$	I.	II.
$Ba = 24{,}95\ \%$.	24,40 %	24,42 %.

[1]) P. Kohlmann, Diss., Leipzig 1898, pag. 48—52.

2. Die α-Phenyl-ζ-ζ-diphenyl-γ-oxy-hexa-α-ε-dien-δ-ε-dikarbonsäure.



$$C_6H_5CH=CHCH(OH)—CH—COOH.$$

Durch Ansäuern der kalten wässerigen Natriumsalzlösung wurde die von P. Kohlmann bereits dargestellte hellgelbe Oxysäure vom Schmelzpunkt 140—150° erhalten. Auch bei längerem Liegen der unten beschriebenen α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgensäure an der Luft wurde dieselbe Oxysäure, in analysenreinem Zustande, gewonnen. Im Schmelzröhrchen sintert sie bei 150—160° zusammen und schmilzt vollkommen erst über 200° unter Rotfärbung und Zersetzung. Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab Werte, die obiger Formel entsprechen:

I. 0,1503 g Substanz lieferten 0,4145 g CO_2 und 0,0710 g H_2O
II. 0,1542 g „ „ 0,4260 g CO_2 „ 0,0735 g H_2O.

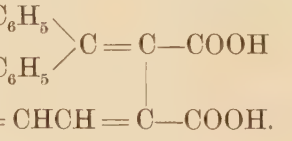
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{22}O_5$	I.	II.
$C = 75{,}32\,\%$	$75{,}21\,\%$	$75{,}35\,\%$
$H = 5{,}36\,\%$.	$5{,}30\,\%$	$5{,}34\,\%$.

Beim Erhitzen auf 105° färbt sich die Säure etwas dunkler und verliert 1 Mol. H_2O.
1,002 g lufttrockene Säure verloren bei 105° 0,0435 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{22}O_5$	
$H_2O = 4{,}35\,\%$.	$4{,}34\,\%$.

Dabei verwandelt sich die Oxysäure in die:

3. α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgensäure.



$$C_6H_5CH=CHCH=C—COOH.$$

Die Säure wurde den Angaben Kohlmanns entsprechend durch Umkristallisieren der erhaltenen Rohsäure aus verdünntem Alkohol und durch nachfolgendes Erhitzen auf 105° gewonnen. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher als Kohlmann zu 212—214°. Die Analyse gab Werte, die mit den seinigen übereinstimmten.

0,1420 g Substanz lieferten 0.4095 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{20}O_4$	
C = 78,79 %	78,66 %
H = 5,05 %.	5,09 %.

Den Darlegungen Kohlmanns über die Eigenschaften der Säure habe ich hinzuzufügen, daß sie stark hygroskopisch ist. Beim Liegen an der Luft geht sie in die Oxysäure über. Die Gewichtszunahme innerhalb 12 Tagen entsprach fast den Werten für ein Mol. H_2O.

0,9585 g Säure nahmen 0,0365 g H_2O auf.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{20}O_4 + H_2O$	
H_2O = 4,35 %.	3,81 %.

Beim Erhitzen über 105° tritt unter Anhydridbildung Farbvertiefung ein. Dasselbe erfolgt bereits unterhalb 100° beim Erhitzen der Säure in noch feuchtem Zustande oder beim raschen Erhitzen der Oxysäure. Das erhaltene orangegefärbte Produkt liefert beim Kochen mit wenig Schwefelkohlenstoff gelbe Fulgensäure als ungelösten Bestandteil, während die rote Mutterlauge das unten beschriebene Anhydrid enthält.

4. Oxydation der primären Säure.

2 g Säure wurden in der für $1^1/_2$ Mol. berechneten Menge Soda gelöst und dazu unter Eiskühlung und Rühren 5,3 g Kaliumpermanganat in 2 %iger Lösung (die für 9 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Säure berechnete Menge) langsam zugegeben. Die Spaltung sollte im Sinne der Gleichung erfolgen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!C=C-COOH$$

$$C_6H_5CH=CHCH(OH)-CH-COOH \quad +9\,O$$

$$=(C_6H_5)_2CO+C_6H_5CHO+3\,(COOH)_2.$$

Das Ganze wurde mit Äther überschichtet, um die bei der Reaktion auftretenden Stoffe möglichst der weiteren Wirkung des Oxydationsmittels zu entziehen. Die Entfärbung trat anfangs momentan, später langsamer ein. Nach 12-stündigem Rühren war die Oxydation beendet. Der Äther wurde abgehoben, getrocknet und eingedunstet. Es hinterblieb ein öliger, schwach gefärbter, aromatisch riechender Rückstand, der Aldehydreaktion (Silberspiegel!) zeigte, allmählich sauer reagierte und erstarrte, jedenfalls also Benzaldehyd enthielt. Nach Entfernung der Benzoesäure wurde ein Öl erhalten, das Geruch nach Benzophenon aufwies und beim Impfen mit einem Kriställchen dieses Ketones sofort erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Gasolin wurden farblose Kristalle Fp. 45—48° erhalten.

Die alkalische Oxydationsflüssigkeit lieferte beim Ansäuern etwas unveränderte Säure. Bei der Wasserdampfdestillation wurde ein saures Destillat erhalten, in dem Benzoesäure durch Schmelzpunkt und Sublimationsfähigkeit nachgewiesen wurde. In der rückständigen Lösung ließ sich nach dem Neutralisieren und Einengen Oxalsäure mittelst Chlorcalcium und Essigsäure nachweisen.

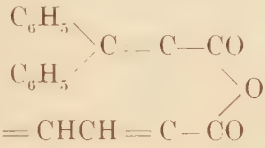
5. Reduktion der primären Säure.

3 g Säure wurden in Soda gelöst und unter Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes 500 g 4%igen Natriumamalgams hinzugegeben. Die aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeschiedene Säure zeigte beim Übergießen mit Acetylchlorid keine Rotfärbung, ein Beweis, daß die ursprüngliche Säure nicht mehr zugegen war. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure wurde eine teilweise kristallinische Substanz erhalten.

Beim Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff blieben weiße Nadeln zurück, die unter vorhergehendem Erweichen bei 187—189° ohne Zersetzung schmolzen.

Die bei den Versuchen erzielte Ausbeute an kristallinischer Substanz war aber so gering, daß eine weitere Untersuchung zwecklos erschien.

6. Das rote α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid.



$$C_6H_5CH=CHCH=C-CO$$

Die bei 105° getrocknete Fulgensäure wurde mit der 4fachen Menge Acetylchlorid übergossen. Unter lebhafter Gasentwickelung und Rotfärbung der Lösung vollzieht sich die Umwandlung in ein Anhydrid, das sich in feinen rubinroten Nadeln abscheidet. Die vom Acetylchlorid abfiltrierten Kristalle schmelzen bei 186—189°. Die Mutterlauge enthält dasselbe Anhydrid in unreiner Form.[1]) Von den zahlreich ausgeführten Analysen des schwer verbrennenden Anhydrids seien nur angeführt:

I: 0,1605 g Substanz lieferten 0,4835 g CO_2 und 0,0745 g H_2O
II: 0,1195 g „ „ 0,3615 g CO_2 „ 0,0525 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{18}O_3$	I:	II:
C = 82,50 %	82,54 %	82,49 %
H = 4,81 %.	5,2 %	4,93 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform ergab folgende Zahlen:

g $CHCl_3$	g Substanz	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
24,58	0,4105	0,190°	322	378
24,58	0,6710	0,300°	333	

[1]) Beim Anhydrisieren der Oxysäure entsteht das gleiche Anhydrid.

Die Farbe des Fulgids in kristallisierter Form ist leuchtend rot, in pulverisiertem Zustande orangerot. Das Fulgid läßt sich anscheinend nicht ohne Veränderung umkristallisieren; schon bei längerem Kochen seiner Schwefelkohlenstofflösung erhält man Präparate, deren Schmelzpunkt niedriger gefunden wurde.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform (1 : 10), schwerer in Benzol (1 : 36), Äther, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, sehr schwer in leichtsiedendem Petroläther.

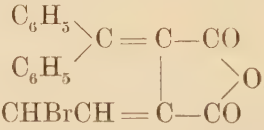
Die gelbgrüne alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens 10 %iger Natronlauge sofort entfärbt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert das Fulgid eine zunächst olivengrüne, später braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser hellrot wird.

7. Reduktion des primären Anhydrids.

0,5 g Anhydrid wurden in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub gekocht. Innerhalb 10 Minuten ist die tiefrote Farbe der Lösung verschwunden. Nach dem Filtrieren und nach dem Verdünnen mit Wasser fiel ein öliges Produkt aus, das ausgeäthert wurde. Der über Natronkalk von Essigsäure befreite Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus einem gelben Öl, das auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden konnte.

8. Das Dibromid des primären Anhydrids.



6 g Anhydrid wurden in Chloroform gelöst und die für 4 Atome Brom (auf 1 Mol. Anhydrid) berechnete Menge in 10 %iger Chloroformlösung zugegeben. Beim Belichten der Lösung tritt rasch Aufnahme von Brom ein. (Im diffusen Tageslicht erfolgte innerhalb 24 Stunden keine Reaktion.) Nach 6 Stunden wurde die orange gefärbte Lösung im trocknen Luft-

strom eingedunstet. Der Rückstand, ein orange gefärbter Sirup, wurde mehrmals mit leichtsiedendem Petroläther, dann mit sehr wenig Äther extrahiert. Es blieb ein orangeroter Körper ungelöst, der nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 167—168° unter Rotfärbung und Zersetzung schmilzt.

0,2343 g Substanz lieferten 0,4945 g CO_2 und 0,0755 g H_2O
0,1887 g „ „ 0,1205 g AgBr.

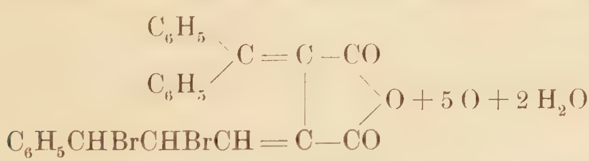
Berechnet für: $C_{26}H_{18}O_3Br_2$	Gefunden:
C = 57,98 %	57,56 %
H = 3,38 %	3,61 %
Br = 29,72 %.	27,18 %.

Das Dibromid ist unlöslich in Äther und Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff.

Auch aus den Petrolätherextrakten des Rohproduktes kristallisierten bei längerem Stehen warzenförmige Aggregate desselben Dibromids aus. Beim Einengen der Petroläthermutterlaugen schieden sich gelbe Flocken ab, die unscharf zwischen 70—90° schmolzen. Sie lösen sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Kristalle konnten nicht erhalten werden.

α) Oxydation des Dibromids.

0,2 g Dibromid wurden in Eisessig gelöst und die für 5 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. berechnete Menge Kaliumpermanganat in 2 %iger Lösung (7,1 ccm) tropfenweise zugegeben. Die Spaltung sollte nach der Gleichung verlaufen:



$$= (C_6H_5)_2CO + 2\,(COOH)_2 + C_6H_5CHBrCHBrCHO.$$

Die Entfärbung jedes einfallenden Tropfens erfolgte bis zum Schluß momentan. Beim Eingießen in Sodalösung trat

ein intensiver zimtaldehydartiger Geruch auf. Der abfiltrierte Braunstein und die alkalische Flüssigkeit wurden ausgeäthert. Beim Verdunsten hinterließ der getrocknete Extrakt einen gelben öligen Rückstand, der bromhaltig war und ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Die Aldehydreaktion und der Geruch machen die Bildung von Monobromzimtaldehyd wahrscheinlich, der leicht aus Dibromzimtaldehyd durch Bromwasserstoffabspaltung entsteht und einen dem des Zimtaldehyds ähnlichen Geruch besitzt. Der ganze Rückstand wurde zur Entfernung des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd behandelt und die dabei entstandenen Säuren mit Soda entfernt. Der unveränderte, indifferente Anteil war ein bräunliches Öl, das mit Gasolin extrahiert wurde. Dieser Extrakt hinterließ ein farbloses Öl von deutlichem Benzophenongeruch und erstarrte beim Impfen mit etwas Benzophenon kristallinisch.

Die alkalische gelbe Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern keine Fällung. Durch Ausäthern wurde eine geringe Menge einer bromhaltigen Säure gewonnen.

β) Einwirkung von Brom auf das Dibromid.

Das Dibromid mußte seiner Struktur gemäß weiter mit Brom reagieren. In Chloroformlösung wurde es mit der für Addition von 4 Atomen Brom berechneten Menge versetzt und dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach dem Abblasen des Chloroforms und des überschüssigen Broms wurde ein gelber Rückstand erhalten. Dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit nach war er mit dem Bromierungsprodukt des roten Fulgids, welches aus den Petrolätherextrakten in Gestalt gelber Flocken (Fp. 70° bis 90°) erhalten worden war, identisch.

b) Einwirkung von Licht und Wärme auf das rote Fulgid.

1. Belichtung.

α) In fester Form.

Das orangerote Anhydridpulver verändert sich bei der Insolation zwischen zwei Glasplatten; es nimmt eine deutliche Hellrotfärbung innerhalb einer Stunde an, die im Dunkeln be-

stehen bleibt. Bei längerem Belichten tritt weitere Aufhellung der Farbe ein, die rote Farbe verschwindet jedoch nicht völlig. Der Schmelzpunkt ist nach dieser Zeit gesunken und unscharf.

β) Belichtung in Lösungen.

Wird eine gesättigte Benzollösung des Fulgids unter Zusatz von Jod (3 % der Anhydridmenge) 3 Wochen lang belichtet, so geht während dieser Zeit keine sichtbare Veränderung vor. Jedoch resultiert nach Entfernen des Jods mittelst Natriumthiosulfat eine goldgelbe Lösung, aus der sich beim Einengen das gelbe stabile Anhydrid abscheidet, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 248—250° schmilzt. Beim völligen Eindunsten der Benzolmutterlaugen blieb ein gelbroter Sirup zurück, der zunächst mit wenig Äther überschichtet wurde. Er verwandelt sich dabei in ein kristallinisches Produkt, welches nach dem Filtrieren und vorsichtigem Nachwaschen mit Äther mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde. Das hellgelbe Pulver bildet das labile Anhydrid; es schmilzt bei 169—172°.

Die Belichtungsversuche wurden in Röhren von 0,95 mm Glasstärke und 1 cm Durchmesser auf dem flachen Dache des Instituts ausgeführt. Die Umlagerung geht natürlich am raschesten in den Sommermonaten vor sich und ist bei intensivem Sonnenlichte bereits nach 8 Tagen beendet. Nur bei raschem Reaktionsverlaufe scheidet sich stabiles Anhydrid teils etwas jodhaltig, teils in fast reinem Zustande aus.

In gesättigter Chloroformlösung erfolgt die Umwandlung in gleicher Weise. Wegen der Löslichkeit des labilen und stabilen Anhydrids tritt keine Ausscheidung ein.

Ohne Jodzusatz vollzieht sich die Reaktion gleichfalls, nur langsamer.

2. Wärmewirkung.

Wie die Lichtreaktion, führt auch die Naphtalinschmelze zum stabilen Anhydrid.

0,2 g rotes Fulgid wurden mit 0,5 g Naphtalin 2 Stunden erhitzt. Die Lösung färbte sich allmählich etwas heller, ohne

sonst eine weitere äußerliche Veränderung zu zeigen. Die Schmelze wurde mit wenig Äther behandelt, dabei blieb ein braungelber Kristallsand ungelöst, der aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde und nach Schmelzpunkt und Farbe sich als stabiles Anhydrid erwies. Bei dieser Reaktion verharzt ein großer Teil des Anhydrids, bei längerem Kochen mit Naphtalin in noch höherem Grade.

Auch das labile Anhydrid (Fp. 169—172°) läßt sich auf dieselbe Weise in das stabile überführen, doch scheint die Umwandlung schwer von statten zu gehen. 0,2 g labiles Anhydrid wurden nach $^1/_2$ stündigem Kochen mit Naphtalin fast unverändert zurückerhalten, bei 2 stündigem Kochen färbte sich die Schmelze bräunlich und lieferte ein unscharf bei 200—225° schmelzendes Produkt. Erst bei weiterem 5 stündigem Erhitzen konnte aus der Reaktionsmasse durch Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Benzol das stabile Anhydrid isoliert werden.

Das auffallende Sinken des Schmelzpunktes beim Umkristallisieren des roten Fulgids (Fp. 186—189°) aus Schwefelkohlenstoff[1]) veranlaßte mich, die Einwirkung der Temperatur durch Kochen mit verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Folgende Tabelle spricht für eine auf Umlagerung beruhende Veränderung:

Lösungsmittel	Erhitzungs-temperatur	Erhitzungs-dauer	Resultat
Äther	34,9°	5 Stunden	Sinken d. Fp. auf ca. 180°
Schwefelkohlenstoff	46°	5 Stunden	Sinken d. Fp. auf 175—178°
Essigäther	75°	7 Stunden	Sinken d. Fp. auf ca. 175°
Eisessig	117°	7 Stunden	Die Lösung hellt sich auf. Beim Einengen Ausscheidung eines gelbroten Produktes Fp. ca. 165°
Naphtalin	218°	2 Stunden	Umwandlung in das stabile Anhydrid, teilweise Verharzung
Phenanthren	250°	1 Stunde	völlige Verharzung

[1]) Vgl. pag. 66.

c) Das stabile Anhydrid.

Das stabile Anhydrid wurde durch Belichten des roten Fulgids in gesättigter Benzollösung gewonnen. Es kristallisiert aus Chloroform in kleinen Prismen von grünlich gelber Farbe, die bei 248—250° schmelzen.

I. 0.1265 g Substanz lieferten 0,3810 g CO_2 und 0,0510 g H_2O,
II. 0,1295 g „ „ 0,3930 g CO_2 „ 0,0510 g H_2O,
III. 0,1555 g „ „ 0,4695 g CO_2 „ 0,0630 g H_2O,
IV. 0,1470 g „ „ 0,4445 g CO_2 „ 0,0585 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:			
	$C_{26}H_{18}O_3$	$C_{26}H_{16}O_3$	I.	II.	III.	IV.
C =	82,50%	82,94%	82,15%	82,76%	82,35%	82,47%
H =	4,81%	4,30%	4,15%	4,42%	4,52%	4,46%.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform ergab:

$CHCl_3$ g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
23,45	0,2635	0,1195°	338	378
23,45	0,4730	0,200°	362	

Das Anhydrid ist schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in allen andern organischen Lösungsmitteln. Seine Darstellung erfolgt am rationellsten durch Belichten des roten Fulgids. Die bisweilen in erheblicher Menge erhaltenen Schmieren lieferten beim Erhitzen mit Naphtalin noch beträchtliche Mengen kristallinischer Substanz. Das rote Anhydrid direkt mit Naphtalin zu erhitzen, ist unzweckmäßig.

Beim Übergießen des Anhydrids mit Piperidin erhält man das Piperidinsalz der zugehörigen Säure als farblosen Kristallbrei, der beim Auflösen in Wasser und Ansäuern eine weiße Säure liefert. Sie scheint sehr unbeständig zu sein, denn beim Aufkochen mit Eisessig verwandelt sie sich bereits in das Anhydrid.

Die gesättigte alkoholische Lösung des Anhydrids gibt mit einem Tropfen 10%iger Natronlauge eine schwache, kurz

andauernde Rosafärbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam; die entstandene hellgrüne Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser hellbraun.

1. Oxydation des stabilen Anhydrids.

2 g stabiles Anhydrid wurden in Natronlauge gelöst und nach dem Einleiten von Kohlensäure unter Eiskühlung und Rühren 5,4 g Kaliumpermanganat (die für 9 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. berechnete Menge) in 2 %iger Lösung langsam zugegeben. Die Entfärbung erfolgte anfangs momentan, später etwas langsamer, ungefähr in der gleichen Zeit wie beim primären Anhydrid. Nach beendigter Oxydation wurde der Braunstein abfiltriert, dieser sowie die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert. Der Ätherextrakt lieferte eine geringe Menge eines gelben Öles, das nach Benzaldehyd roch, ammoniakalische Silberlösung reduzierte und beim Stehen an der Luft sauer reagierte. Der Geruch trat schon deutlich zu Beginn der Oxydation beim Einfallen der ersten Tropfen Permanganatlösung auf. Der ölige Rückstand wurde mit Äther und Soda behandelt, um die entstandene Benzoesäure zu entfernen. Die ätherische Lösung enthielt eine minimale Menge eines indifferenten Produktes, indes war Benzophenon nicht vorhanden.

Die gelb gefärbte alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Vertreiben des Äthers angesäuert, dabei entstand eine milchige Trübung. Die Wasserdampfdestillation lieferte ein saures Destillat, in dem Benzoesäure durch Schmelzpunkt und Sublimationsfähigkeit nachgewiesen wurde. Die rückständige saure Lösung wurde ausgeäthert; der Extrakt hinterließ warzenförmige Kristallaggregate, die in einem Sirup eingebettet waren. Nach Entfernen des letzteren durch Auskochen mit wenig Äther wurde die rückständige weiße Kristallmasse mit Wasser ausgekocht. Hierbei blieb eine bei ca. 250° schmelzende Säure ungelöst.

Bei Wiederholung des Oxydationsversuches mit der gleichen Menge stabilen Anhydrids war anfangs eine wasserlösliche Säure entstanden, die unscharf bei 250° schmolz, und beim Umkristallisieren aus Äther in Wasser unlöslich wurde. Sie ging

dabei also in die bei dem ersten Oxydationsversuche erhaltene Säure über.

Das Resultat dieser Versuche ist kurz zusammengefaßt folgendes: 2 g Anhydrid lieferten 0,56 g Benzoesäure, ferner Benzaldehyd, im übrigen eine der beiden neuen Säuren. Benzophenon konnte nicht nachgewiesen werden, auch nicht bei einer in essigsaurer Lösung von 0,1 g Anhydrid ausgeführten Oxydation. Die Reaktion verläuft im letzten Falle etwas rascher, nach 3 Stunden ist die zugegebene Kaliumpermanganatlösung entfärbt.

2. Die Oxydationssäure.

Die bei der Oxydation des stabilen Anhydrids in sodaalkalischer Lösung mit kalter Permanganatlösung gewonnene Säure (Fp. ca. 250°) wurde durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt. Daraus scheidet sie sich in farblosen Nadeln ab, die Kristalläther enthalten und an der Luft rasch trübe werden. Sie schmelzen bei 273—274° unter vorhergehendem Erweichen und Braunfärbung.

I. 0,1285 g Substanz lieferten 0,3355 g CO_2 und 0,0375 g H_2O
II. 01365 g „ „ 0,3575 g CO_2 „ 0,0402 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		Berechnet für:
$C_{19}H_{10}O_5$	I.	II.	$C_{19}H_{12}O_5$
71,67 %	71,21 %	71,43 %	71,22 %
3,18 %	3,27 %	3,30 %	3,79 %.

Die Analysenwerte stimmen gut auf die Formel $C_{19}H_{10}O_5$. Auf diese passen auch die Werte, die bei der Molekulargewichtsbestimmung gefunden wurden:

Essigäther g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
18,75	0,2808	0,122°	329	318
18,75	0,4468	0,213°	300	

Die Säure ist schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter in Alkohol, Essigäther und

Aceton, unlöslich in Wasser. In Äther und Essigäther zeigt sie eine blauviolette Fluoreszenz.

Beim Kochen mit Acetylchlorid geht sie in Lösung. Der aus Äther umkristallisierte Rückstand ist unveränderte Säure. Löst man sie in Soda und säuert an, so entsteht zunächst keine Fällung, wohl aber erhält man beim Ausäthern eine in Wasser lösliche Säure, die beim Erwärmen oder mehrmaligem Übergießen mit Äther wieder in die ursprüngliche in Wasser unlösliche übergeht. Ob der Übergang der einen Säure in die andere mit Wasserverlust verbunden ist, ließ sich nicht konstatieren; über die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Säure läßt sich daher nichts angeben.

Die Titration der in Wasser unlöslichen Säure in alkoholisch wässeriger Lösung ergab:

Zur Neutralisation brauchten:	Berechnet für:
0,100 g Substanz 6,40 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge.	$C_{17}H_{30}O(COOH)_2$ 6,29 ccm.

Da möglicherweise eine Laktonsäure vorlag, wurde Natronlauge (9,37 ccm) im Überschusse zugegeben, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Salzsäure zurücktitriert. Dabei war weiteres Alkali, 0,60 ccm, gebunden worden, im ganzen also 7,00 ccm. Weiterhin wurden Salze der Säure dargestellt, um näheres über die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Säure zu erfahren, indes ergaben sich hier ganz abnorme Zahlenwerte.[1])

Silbersalz: Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, der Überschuß verdampft und die neutrale Lösung mit Silbernitrat versetzt. Dabei fällt ein gelbliches, schwer lösliches Silbersalz aus. Das bei 110° getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

0,2055 g Substanz lieferten 0,2764 g CO_2, 0,0405 g H_2O und 0,0950 g Ag.

C = 36,68 % H = 2,21 % Ag = 46,23 %.

[1]) Die bei der Oxydation der Isodibenzalbernsteinsäure erhaltene Säure $C_{18}H_{16}O_2$ lieferte bei der Salzbildung ähnliche eigentümliche Werte, die mit den hier angeführten eine gewisse Parallele zeigen. Vgl. v. Vigier, Diss., Leipzig 1904, pag. 30.

Baryumsalz. Das Baryumsalz wurde durch Auflösen der Säure in Soda, Neutralisieren des Überschusses mit Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum abgeschieden. Das bei 130° getrocknete Salz ergab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure:

0,1355 g Substanz lieferten 0,0827 g $BaSO_4$. Ba = 35,92 %.

Verhalten der Säure bei der Oxydation mit heißer Permanganatlösung.

1 g Säure wurde in Sodalösung am Rückflußkühler gekocht und 1,97 g Kaliumpermanganat in 2 %iger Lösung langsam zugegeben. Die einfallenden Tropfen wurden anfangs momentan entfärbt, nach 3 Stunden war die Oxydation beendet. Ein Geruch war nicht wahrzunehmen, indifferente Stoffe wurden nicht erhalten. Beim Versetzen der von Braunstein befreiten neutralisierten Flüssigkeit mit Baryumchlorid erfolgte nur geringe Ausscheidung, ein Beweis, daß die Säure bei der Oxydation fast völlig zersetzt war. Die eingeengte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Extrakt lieferte eine in Wasser lösliche ölige Säure, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

3. Das Dibromid des stabilen Anhydrids.

2 g stabiles Anhydrid wurden in Chloroform suspendiert und im diffusen Lichte die für 4 Atome auf 1 Mol. berechnete Menge Brom in 10 %iger Chloroformlösung langsam zugegeben. Es entstand bald eine klare Lösung, die sich allmählich heller färbte. Nach 3 Stunden wurde das überschüssige Brom und das Lösungsmittel abgeblasen. Der Rückstand war eine gelbe schmierige Masse, die in wenig Benzol aufgenommen wurde. Nach einiger Zeit begannen Kristalle sich auszuscheiden. Sie wurden mehrmals aus Benzol umkristallisiert und bilden farblose Körnchen, die bei 217—218° unter Braunrotfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Analysen ergaben auf ein Dibromid stimmende Werte:

I: 0,2263 g Substanz lieferten 0,4862 g CO_2 und 0,0618 g H_2O
II: 0,1825 g „ „ 0,3885 g CC_2 „ 0,0562 g H_2O
0,1687 g „ „ 0,1148 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:		Berechnet für:
$C_{26}H_{18}O_3Br_2$	I.	II.	$C_{26}H_{16}O_3Br_2$
C = 57,98 %	58,59 %	58,06 %	58,20 %
H = 3,38 %	3,06 %	3,45 %	3,01 %.
Br = 29,72 %.	28,96 %.		

Das Dibromid ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwerer in Eisessig. Aus letzterem kristallisiert es in feinen Nadeln. Sie sind monoklin, optisch positiv in der Längsrichtung und besitzen eine Auslöschungsschiefe von 8—10°.[1])

α) **Oxydation des Dibromids.**

Die Oxydation wurde in gleicher Weise ausgeführt wie bei dem Dibromid des primären roten Anhydrids (pag. 67). 0,1 g wurden in essigsaurer Lösung mit 3,4 ccm 2 %iger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Entfärbung erfolgte sehr langsam, erst nach 48 Stunden war sie beendet. Beim Eingießen in Sodalösung trat kein Geruch auf, der abfiltrierte Braunstein enthielt weiße Nadeln, die nach dem Ausäthern und Umkristallisieren sich als unverändertes Dibromid erwiesen. Die gelbe alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern und Ausäthern einen Rückstand, der über Natronkalk von Essigsäure befreit wurde. Dieser bestand aus einer geringen Menge einer farblosen bromhaltigen Säure. Die neutralisierte rückständige Lösung wurde nach dem Einengen angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherextrakt enthielt eine bromfreie Säure, dem Geruch nach Benzoesäure, doch war die Menge zum sicheren Nachweis zu gering.

β) **Einwirkung von Brom auf das Dibromid.**

In der Erwartung, bei weiterer Einwirkung von Brom wie bei dem Dibromid des primären Anhydrids ein neues Produkt

[1]) Herr Dr. R. Reinisch hatte die Liebenswürdigkeit, die Kristalle kristallographisch zu untersuchen.

zu erhalten, wurden 0.1 g des farblosen Dibromids in Chloroformlösung mit der für 4 Atome auf 1 Mol. berechneten Menge Brom versetzt, nach längerem Stehen die Bromchloroformlösung abgeblasen. Der Rückstand war auffallenderweise unverändertes Bromid.

d) Das labile Anhydrid.

Das labile Anhydrid wurde aus den Sirupen gewonnen, die beim Verdunsten der belichteten Benzollösungen des roten Fulgids zurückblieben. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert, bildet es ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 169—172°.

I: 0,1240 g Substanz lieferten 0,3750 g CO_2 und 0,0495 g H_2O
II: 0,1130 g „ „ 0,3415 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		Berechnet für:
$C_{26}H_{18}O_3$	I.	II.	$C_{26}H_{16}O_3$
C = 82,50 %	82,48 %	82,46 %	82,94 %
H = 4,81 %.	4,48 %	4,46 %.	4,30 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform ergab:

$CHCl_3$ g	Substanz g	Siedepunkterhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
22,83	0,4395	0,200°	345	378
22,83	0,6515	0,283°	362	

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, schwerer in Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

Die farblose alkoholische Lösung gibt mit einem Tropfen 10 %iger Natronlauge eine hellrote Färbung, die kurze Zeit andauert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid mit grüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare hellbraune Lösung.

1. Oxydation des labilen Anhydrids.

5 mg des labilen Anhydrids wurden in Natronlauge gelöst und nach dem Einleiten von Kohlensäure bei 0° 6,8 g einer

2%igen Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Die Entfärbung erfolgte anfangs momentan, später langsamer. Dabei trat deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf. Nach 3 Stunden war die Oxydation beendet, also etwas rascher als beim stabilen Anhydrid. Im übrigen war der Verlauf der gleiche wie dort. Es wurde Benzaldehyd und Benzoesäure, ferner dieselbe in Wasser unlösliche Säure wie dort nachgewiesen. Sie war nach Kristallform und Löslichkeit, annähernd auch im Schmelzpunkt mit jener identisch, außerdem zeigte die ätherische Lösung dieselbe blauviolette Fluoreszenz.

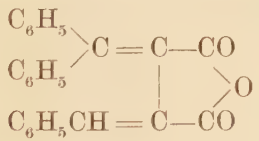
2. Das Dibromid des labilen Anhydrids.

0,4 g labiles Anhydrid wurden im diffusen Lichte in gleicher Weise wie das stabile Anhydrid bromiert. Die ersten Tropfen der zugegebenen Bromchloroformlösung wurden momentan entfärbt. Nach 3 Stunden wurde das überschüssige Brom sowie die Chloroformlösung abgeblasen, der Rückstand aus Benzol kristallisiert. Es wurde dasselbe farblose Dibromid wie beim stabilen Anhydrid gewonnen und mit diesem durch Schmelzpunkt und kristallographische Untersuchung identifiziert. Das Gemisch der beiden Bromderivate zeigte keine Schmelzpunktdepression.

V. Bromierungsversuch des primären und des Isotriphenylfulgids.

A. Theoretischer Teil.

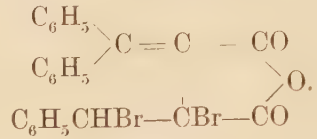
Infolge des auffallenden Verhaltens der aus dem α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid durch Umlagerung erhaltenen Anhydride gegen Brom im Vergleich zum primären unternahm ich es auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Stobbe, die Einwirkung von Brom auf zwei andere isomere Anhydride, deren gleiche Konstitution als erwiesen gelten muß, nämlich auf das primäre synthetische und auf das Isotriphenylfulgid[1]) von der Formel:



zu untersuchen. Das primäre rote Fulgid (Fp. 218°) reagiert in Chloroformlösung mit Brom im diffusen Tageslichte nicht merklich, dagegen tritt im Sonnenlichte Addition von 2 Atomen Brom ein. Das entstandene Dibromid ist hellgelb; seine Konstitution folgt daraus, daß bei seiner Oxydation in essigsaurer Lösung Benzophenon, Benzoesäure und eine bromhaltige Säure erhalten wurden. Diese Tatsache beweist, daß bei der Bro-

[1]) v. Vigier, Diss., Leipzig 1904. Auf daz α-Benzal-γ-diphenyl-itakonsäureanhydrid wende ich die neue Nomenklatur an.

mierung die Doppelbindung an dem Benzophenonrest intakt geblieben ist. Das Dibromid hat also die Formel:



Weiter vermag es mit Brom nicht zu reagieren.

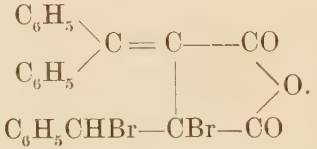
Im Gegensatz zum primären Fulgid erwies sich das Isoanhydrid (Fp. 276°) Brom gegenüber beständig.

Die schwere Reaktionsfähigkeit dieses stabilen Anhydrids gegenüber negativen Resten dokumentiert sich bereits bei der Oxydation. Die allgemeine Erscheinung, daß die labile Verbindung infolge ihres größeren Energiegehaltes leichter zur Reaktion geneigt ist, als die stabile, an Energie ärmere, kann in diesem Falle wohl als Erklärung für das abweichende Verhalten der beiden Anhydride dienen.

B. Experimenteller Teil.

Das rote Triphenylfulgid wurde aus Diphenylitakonsäureester und Benzaldehyd nach der üblichen Methode dargestellt.[1])

a) Das Dibromid des primären Triphenylfulgids.



Zu einer Chloroformlösung des roten Anhydrids (1 Mol.) wurde die für 2 Mol. berechnete Menge Brom in 10 %iger Chloroformlösung hinzugegeben, das Ganze dem Sonnenlichte

---

[1]) Ber. 37, 2656. Das Anhydrid ist dort als Triphenylbutadiendikarbonsäureanhydrid bezeichnet.

ausgesetzt. Nach 24 Stunden war die Farbe der Lösung allmählich heller geworden. Nach dem Abblasen des Chloroforms und des überschüssigen Broms wurde ein orangeroter Sirup erhalten, der beim Evakuieren im Exsikkator unter Aufblähen in eine lockere feste Masse überging. Beim Übergießen mit wenig Äther blieb ein gelbliches Kristallpulver ungelöst. Es wurde mit siedendem Äther extrahiert und mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Das Dibromid bildet zitronengelbe, Kristallflüssigkeit enthaltende Blättchen, die an der Luft rasch verwittern und dann hellgelb sind. Es schmilzt bei 129° unter Rotfärbung und lebhafter Zersetzung. Das bei 80° getrocknete Bromid ergab bei der Analyse:

0.2385 g Substanz lieferten 0.4907 g CO_2 und 0,065 g H_2O
0,1785 g „ „ 0,1308 g AgBr.

Berechnet für: $C_{24}H_{16}O_3Br_2$	Gefunden:
C = 56,25 %	56,11 %
H = 3,16 %	3,06 %
Br = 31,23 %	31,18 %.

Das Dibromid ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, unlöslich in leichtsiedendem Petroläther.

In Schwefelkohlenstoff läßt sich die Bromierung wie in Chloroform vornehmen, indes bleibt hierbei leicht Anhydrid unverändert.

Um das Dibromid auf weitere Bromanlagerung zu untersuchen, wurden 0,2 g in Chloroformlösung mit der für Addition von zwei Atomen berechneten Menge Brom versetzt. Eine Reaktion trat jedoch nicht ein, das Ausgangsprodukt blieb unverändert.

b) Oxydation des Dibromids.

0,3 g Dibromid wurden in Eisessiglösung tropfenweise mit 20 ccm einer 2 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Bis zum Schluß erfolgte die Entfärbung momentan. Die dunkel-

braune Lösung wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht. Dabei trat deutlicher Geruch nach Benzophenon auf. Der abfiltrierte Braunstein und die alkalische Flüssigkeit lieferten beim Ausäthern ein schwach gefärbtes Öl, das beim Impfen mit Benzophenon erstarrte.

Die farblose alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern keine Fällung, beim Ausäthern eine geringe Menge einer bromhaltigen Säure. Die neutralisierte rückständige Lösung wurde auf ein geringes Volumen eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Extrakt hinterließ beim Eindampfen eine bromhaltige Säure, die teilweise in irisierenden Nädelchen sublimierte; der auftretende Geruch deutete auf Benzoesäure.

c) Bromierungsversuch des Isotriphenylfulgids. (Fp. 275—276°.)

1 g Isoanhydrid[1]) wurde im Sonnenlicht in gleicher Weise wie das primäre Anhydrid zu bromieren versucht. Der kristallinische Rückstand der Reaktionsflüssigkeit wurde mit Äther ausgekocht und aus Benzol umkristallisiert; er bestand aus unverändertem Anhydrid.

Weitere Versuche wurden angestellt, mit Brom eine Reaktion herbeizuführen. Das Anhydrid wurde mit Brom in Chloroformlösung unter Zusatz von Jod oder in Schwefelkohlenstofflösung gekocht, indes unverändert wieder gewonnen.

Ein Versuch, bei Gegenwart von Wasser Brom anzulagern war gleichfalls erfolglos. Das Verfahren war das folgende: Das Anhydrid wurde mit wenig Wasser versetzt und die für 4 Atome auf 1 Mol. berechnete Menge Brom zugegeben. Durch häufiges Rühren wurde für Mischung gesorgt, nach einem Tage filtriert. Die bräunliche Masse erwies sich nach Extraktion mit Äther als unverändertes Anhydrid.

---

[1]) Das Material wurde mir gütigst von Herrn Prof. Dr. Stobbe zur Verfügung gestellt.

Verhalten der in dieser Abhandlung beschriebenen Anhydride gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Name des Anhydrids	Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure Verdünnung 1 : 15000				Die Schwefelsäurelösung mit gleichen Teilen Wasser gemischt
	sofort	nach 5 Min.	nach 24 St.	nach 72 St.	
Primäres Di-p-methoxyphenylfulgid	orange	Mimosa G. Ergänzungsband S. 52, No. 172	Martiusgelb S. 1, No. 2	unverändert	hellgrüne, klare Lösung
Stabiles Anhydrid	grüngelb	Chinolingelb S. 92, No. 314	unverändert	unverändert	farblose klare Lösung
Labiles Anhydrid	orange	Goldorange Ergänzungsband S. 3, No. 17	Prager Alizaringelb Ergänzungsband S. 4, No. 28	unverändert	hellgrüne klare Lösung
Primäres α-o-Methoxyphenyldiphenylfulgid	gelbgrün	Alizaringrün S. 82, No. 281	unverändert	unverändert	schmutzig rote klare Lösung
Stabiles Anhydrid	farblos	schwach gelblich	Stich ins Grüne	unverändert	hellgelbe klare Lösung
Labiles Anhydrid	schwach hellgrün	Guineagrün B. S. 66, No. 225	Azogrün S.67,No.228[1]	unverändert	orangegelbe klare Lösung
Primäres α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid	olivengrün	Gambin S.53,No.193[1]	Echtbraun S. 30, No. 109	unverändert	hellrote klare Lösung
Stabiles Anhydrid	löst sich langsam	farblos Stich ins Gelbe	Benzoolive Ergänzungsband S.26,No.262[3]	unverändert	hellbraune klare Lösung
Labiles Anhydrid	löst sich langsam	Diamingrün B Ergänzungsband S. 27, No. 89	unverändert	unverändert	hellbraune klare Lösung

In der Tabelle folgt jedesmal auf das primäre Anhydrid die zugehörige stabile und dann die labile Verbindung.

Verhalten der in dieser Abhandlung beschriebenen Anhydride gegen Natronlauge.

Name des Anhydrids	Farbe der gesättigten alkoholischen Lösung	Farbe nach Zusatz eines Tropfens 10%iger Natronlauge	Dauer der Färbung
Primäres Di-p-methoxy-phenylfulgid [1])	gelb	sofortige Entfärbung	
Labiles Anhydrid	gelb	sofortige Entfärbung	
Primäres α-o-Methoxy-phenyl-δ-δ-diphenylfulgid	gelbgrün	sofortige Entfärbung	
Stabiles Anhydrid	farblos	keine Färbung	
Labiles Anhydrid	farblos	purpurrot	45 Sekunden
Primäres α-Styryl-δ-δ-diphenylfulgid	gelbgrün	sofortige Entfärbung	
Stabiles Anhydrid	farblos	rosa	momentan
Labiles Anhydrid	farblos	hellrot	7 Sekunden

[1]) Das zugehörige stabile Anhydrid ist in Alkohol unlöslich.

Lebenslauf.

Ich, Erich Otto Max Benary, evangelischer Konfession, wurde am 5. Dezember 1881 zu Berlin geboren. Meine Vorbildung erhielt ich daselbst auf dem Askanischen Gymnasium, das ich im September 1900 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich wandte mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie zu und zwar nacheinander in Berlin, Freiburg im Breisgau (S.-S. 1901 bis S.-S. 1902) und in Leipzig, wo ich mein Studium beendete.

In Freiburg bestand ich das Verbandsexamen, in Leipzig beschäftigte ich mich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Stobbe mit der Abfassung einer Doktorarbeit, auf Grund deren ich nach Ablegung der mündlichen Prüfung am 6. Februar 1906 zum „Doctor philosophiae“ promoviert wurde.

Meine wissenschaftliche Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Dozenten:

In Berlin: Emil Fischer, Knoblauch, Schwarz, Warburg, Weinstein; in Freiburg: Authenrieth, Fromm, Himstädt, Kiliani, Steinmann; in Leipzig: Bodenstein, O. Fischer, Hantzsch, Stobbe, Wiener, Zirkel.

Allen diesen Herren werde ich mich stets zu Dank verpflichtet fühlen.